Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

183. BAND, 4. HEFT

MIT 15 TEXTABBILDUNGEN

(ABGESCHLOSSEN AM 4. SEPTEMBER 1961)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J.F. BERGMANN · MÜNCHEN

1961

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München. J. F. Bergmann, Band 63—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials zur Ermöglichung rascher Veröffentlichung zwanglos in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg 1, Postfach 3027
Fernsprecher 27901; Fernschreibnummer 04-61723
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301; Fernschreibnummer 01-83319

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 183 **Inhaltsverzeichnis** Heft 4

Originalabhandlungen

Seite

Khalifa, H., and M. M. Khater, Solochrome Black P. V. as a New Reagent in Chelatometry. Part II. The Use of Solochrome Black P. V. as Indicator in Titrations with EDTA. With 1 Figure in the Text 241

Singh, E. J., and A. K. Dey, Separation and Identification of Micro-Quantities of Metallic Ions by Ring Oven Technique. Part III. EDTA as a Complexant 248

Feigl, F., und D. Goldstein, Nachweis und Unterscheidung von Sulfadiazin und Sulfapyrazin in der Tüpfelanalyse 251

Jangg, G., Die Bestimmung geringer Mengen Quecksilber. Mit 3 Textabbildungen . 255

Štolc, V., Interference of Certain Ions with the Catalytic Action of Iodine in the Sandell-Kolthoff Reaction. With 3 Figures in the Text 262

Kratochvíl, V., Photometrische Bestimmung kleinster Mengen von Anilin, o-Toluidin, m-Toluidin und p-Toluidin. Mit 3 Textabbildungen 267

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

The University of Cairo, Faculty of Science, Giza, U.A.R.

Solochrome Black P.V. as a New Reagent in Chelatometry

Part II*

The Use of Solochrome Black P.V. as Indicator in Titrations with EDTA

By
H. KHALIFA and M. M. KHATER

With 1 Figure in the Text

(Received February 22, 1961)

Chelatometry as a new branch in analytical chemistry has recently been the subject of a vast number of investigations. This new field has created the interest for the preparation of a large number of indicators among which certain azo-dyes with their structure elucidated, have played an important role in investigating valuable, rapid and reliable methods of analysis. Such methods either depend on the formation of a stable colored chelate by interaction between a metal ion and a given reagent in which case is called a chromophoric indicator, or the formation of a colored chelate in the same way which is characterised by being less stable than that formed by interaction between EDTA and the same metal ion and which, in this respect, belongs to metallo-chromic indicators. In our laboratory we have a number of solochrome dyes, one of which has proved to be suitable for both above purposes namely Solochrome Fast Grey R.A. (1-azometahydroxynaphthyl-2-hydroxy-3-nitrobenzene-5-sulphonic acid, MW 389.354), and another one which has the character of a chromophoric indicator namely Solochrome Violet R.S. (1-azometahydroxynaphthyl-2-hydroxy-benzene-5-sulphonic acid). The acid-base properties of both indicators have been investigated and the pK values of their functioning groups have been determined[3,4]. That a third one namely Solochrome Black P. V. has approximately the same structural formula as the other two above mentioned ones (1-azopara-hydroxy-naphthyl-2-hydroxybenzene-5-sulphonic acid), created our interest to study its acid-base properties (Part I) and its application as a metallo-chromic indicator in titrations with EDTA (Part II) since we found that it holds good promise in this respect, and further to compare between its behaviour and that of Fast Grey or Solochrome Violet as chelating agents. Such a study is the aim of the present investigation.

* Part I: KHALIFA, H., and S. W. BISHRA: Z. analyt. Chem. **183**, 108 (1961).

Experimental

All the chemicals used in this investigation were of the requisite purity. They involved disodium salt of ethylene diamine tetraacetic acid, nitrates of ammonium, cadmium, calcium, copper, cobalt, zinc, nickel, lead and mercury(II), ammonium chloride, ammonium hydroxide, potassium cyanide, sulphate of magnesium and manganese(II), ammonium fluoride, Solochrome Black P.V., murexide and Eriochrome Black T indicators. The water used was always twice distilled.

The indicator. 0.1 g of the powder of the dye stuff is thoroughly mixed with 10—20 g of the purest finely powdered sodium chloride. A speck of the resulting powder is sufficient to colorise the solution to be titrated.

Solutions. *EDTA solutions.* 0.04 or 0.01 M solutions were prepared by dissolving the calculated amounts in the appropriate volumes of water. They were standardised against 0.04 M lead nitrate solution.

Lead Nitrate Solution. 0.04 M solution was prepared by dissolving 3.1226 g of the dried salt in 250 ml water.

Cadmium Solution. 0.04 M solution was prepared by dissolving 6.1698 g of $Cd(NO_3)_2 4H_2O$ into 500 ml water, acidified, and standardised against 0.04 M EDTA solution at p_H 10 using E.B.T. indicator.

Calcium Solution. 0.040 M solution as determined by EDTA and E.B.T. was prepared from a more concentrated one.

Copper Solution. 0.04 M solution was prepared by dissolving 4.8326 g of $Cu(NO_3)_2 3H_2O$ into 500 ml water and standardised against EDTA using murexide as indicator and by the iodometric method. The solutions of the other above mentioned cations were prepared in the same manner and standardised according to recommended procedures[5]. Their molarities were in the order of 0.04 M.

Buffer Solutions. Buffer p_H 10 consisted of ammonium hydroxide-ammonium chloride mixture as applied with E.B.T. indicator. Other buffer solutions p_H 9—10 used in the potentiometric titration of excess EDTA solutions with mercuric nitrate solution were prepared and their p_H values checked as previously mentioned. They consisted of ammonium hydroxide-ammonium nitrate mixtures.

Determination of Magnesium, Zinc, Manganese(II) and Cadmium

Magnesium. *Procedure for pure Solutions.* To different volumes of 0.04 M Mg solution 10 ml ammonium hydroxide-ammonium chloride buffer p_H 10 are added followed by a speck of the indicator. EDTA solution is added dropwise from a microburette up to a color change from reddish violet to distinct blue. The titration is repeated using E.B.T. indicator.

In Table 1 are listed representative results.

Table 1

ml Mg Solution	10	8	6	4	2
ml 0.04 M EDTA	10.35	8.28	6.20	4.15	2.1
M Mg by S.B.P.V.	0.0414	0.0414	0.0413	0.0415	0.0416
M Mg by E.B.T.	0.0415	0.0414	0.0414	0.0415	0.0415
ml Mg Solution	3	1	0.8	0.5	0.2
ml 0.01 M EDTA	3.30	1.1	0.89	0.56	0.24
M Mg by S.B.P.V.	0.0110	0.0110	0.0111	0.0112	0.0112
M Mg by E.B.T.	0.0110	0.0110	0.0110	0.0112	0.0112

These data indicate that by aid of S.B.P.V. amounts of Mg in the order of 0.1 to 10 mg Mg can be determined with high accuracy.

Analysis of Binary Mixtures of Magnesium plus Hg^{II}, Co, Ni, Cd or Zn. The metal is masked with 3—5 ml 1 M KCN solution (Ni and Co with few solid KCN until the yellow color of the cyanide complex just faints). Mg is determined directly using S.B.P.V. as indicator. The total Mg plus Hg, Cd or Zn is determined directly with EDTA solution in another identical mixture using S.B.P.V. as indicator. The total Mg plus Ni is determined by back titrating excess EDTA solution with 0.0415 M Mg solution using S.B.P.V. as indicator. The total Mg plus Co is determined potentiometrically by back titrating excess EDTA solution with 0.0508 M mercuric nitrate solution at p_H 10.5 using a silver amalgam electrode for detecting the end point. The Co solution is standardised with the Hg solution in the same way.

Representative results are listed in Table 2. By using the same procedure as applied with Mg plus Cd analysis of the binary mixtures of Mg plus Zn gave exact results.

Table 2. *Analysis of 0.0415 M Mg plus 0.0508 M Hg, 0.0396 M Ni, 0.0406 M Cd solutions*

Vol. ml	Used ml 0,04 M EDTA solution for			Found	
	Mg	Mg + metal	metal	M Mg	M metal
3 Mg + 1 Hg	3.12	4.39	1.27 Hg	0.0416	0.0508 Hg
2 Mg + 2 Hg	2.08	4.62	2.54 Hg	0.0416	0.0508 Hg
1 Mg + 3 Hg	1.04	4.84	3.80 Hg	0.0416	0.0507 Hg
3 Mg + 1 Ni	3.12	4.09	0.97 Ni	0.0416	0.0394 Ni
2 Mg + 2 Ni	2.08	4.05	1.97 Ni	0.0416	0.0394 Ni
1 Mg + 3 Ni	1.04	3.97	2.93 Ni	0.0416	0.0393 Ni
3 Mg + 1 Co	3.12	4.11	0.99 Co	0.0416	0.0396 Co
2 Mg + 2 Co	2.08	4.06	1.98 Co	0.0416	0.0396 Co
1 Mg + 3 Co	1.04	4.04	3.00 Co	0.0416	0.0400 Co
3 Mg + 1 Cd	3.12	4.14	1.02 Cd	0.0416	0.0408 Cd
2 Mg + 2 Cd	2.08	4.10	2.02 Cd	0.0416	0.0406 Cd
1 Mg + 3 Cd	1.04	4.09	3.05 Cd	0.0416	0.0406 Cd

Zinc. The procedure applied for determining zinc is essentially the same as that applied with Mg. Representative results are shown in Table 3.

Table 3

ml Zn Solution	10	8	6	4	2
ml 0.04 M EDTA	5.05	4.04	2.99	2.0	1.0
M Zn by S.B.P.V.	0.0202	0.0201	0.0199	0.020	0.020
M Zn by E.B.T.	0.0202	0.0202	0.0201	0.0201	0.020
ml Zn Solution	2	1	0.8	0.5	0.2
ml 0.01 M EDTA	2.0	1.0	0.8	0.5	0.2
M Zn by S.B.P.V.	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010
M Zn by E.B.T.	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010

These typical data show that S.B.P.V. indicator is suitable for determining small amounts of zinc in the order of 0.13 to 13 mg.

Analysis of Mixtures of Zinc plus Ca or Mg. Zn is determined after masking Ca (Mg) with ammonium fluoride (2—3 g) using buffer p_H 10 and S.B.P.V. indicator. The total Zn plus Ca or Mg is determined by back titrating excess EDTA solution with mercuric nitrate at p_H 9.5 (curve 1, Fig. 1). Selected results are recorded in Table 4.

Table 4. *Analysis of 0.0201 M Zn plus 0.0400 M Ca or 0.0415 M Mg solution*

Vol. ml	Used ml 0.04 M EDTA solution for			Found	
	Zn	Zn + metal	metal	M Zn	M metal
8 Zn + 1 Ca	4.0	4.99	0.99 Ca	0.020	0.0396 Ca
6 Zn + 2 Ca	3.0	4.99	1.99 Ca	0.020	0.0398 Ca
4 Zn + 3 Ca	2.0	5.00	3.00 Ca	0.020	0.040 Ca
8 Zn + 1 Mg	4.56	5.59	1.03 Mg	0.0203	0.0412 Mg
6 Zn + 2 Mg	3.02	5.09	2.07 Mg	0.0201	0.0414 Mg
4 Zn + 3 Mg	2.02	5.10	3.08 Mg	0.0202	0.0411 Mg

Manganese(II). The procedure used in determining manganese is essentially similar to that applied with manganese using E.B.T. indicator[2]. The color change at the end-point is abrupt from distinct reddish violet to distinct blue. The results are listed in Table 5.

Table 5

ml Mn Solution	10	8	6	4	2
ml 0.04 M EDTA	13.08	10.48	7.85	5.24	2.62
M Mn by S.B.P.V.	0.05232	0.0524	0.0523	0.0524	0.0524
M Mn by E.B.T.	0.0524	0.0524	0.0523	0.0524	0.0524
ml Mn Solution	2	1	0.8	0.4	0.2
ml 0.010 M EDTA	2.02	1.0	0.8	0.4	0.2
M Mn by S.B.P.V.	0.0104	0.0103	0.0103	0.0103	0.0103
M Mn by E.B.T.	0.0103	0.0103	0.0103	0.0103	0.0103

These data show excellent agreement in most cases with the molarity 0.0524 as determined by the back titration of excess 0.04 M EDTA solution with 0.0508 M mercuric nitrate solution at p_H 9.5. Furthermore, it is possible by aid of S.B.P.V. to determine small amounts of Mn^{II} in the order of 0.11 to 27 mg with high accuracy.

Analysis of Mixtures of Mn^{II} with some other Metal Ions. The procedures applied in the analysis of 5 binary mixtures involved the direct determination of manganese after masking the other cation with cyanide, addition of tartaric and ascorbic acids and heating the buffered solution up to 60° C. The total amount of the two cations was determined either potentiometrically by the mercuric nitrate method (Mn plus Zn curve 2, Fig. 1 and Mn plus Ca) or directly by titration with the EDTA solution using S.B.P.V. as indicator at p_H 10 (Mn plus Cd), or

by back titrating excess EDTA solution with standard Mg solution using the same indicator at p_H 10 (Mn plus Ni and Mn plus Co).

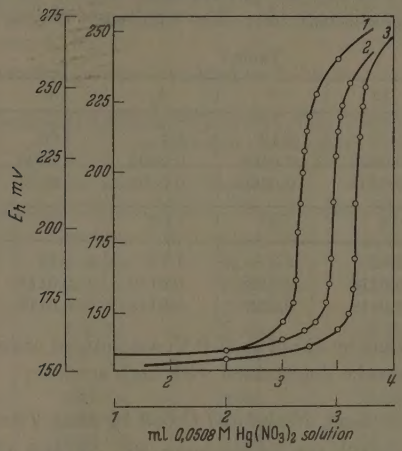


Fig. 1. Curve *1*: Titration of 4 ml 0.020 M Zn + 3 ml 0.040 M Ca + 9 ml 0.04 M EDTA solutions with 0.0508 M mercuric nitrate solution. Curve *2*: Titration of 8 ml 0.020 M Zn + 1 ml 0.0524 M Mn (II) + 9.75 ml 0.04 M EDTA solutions with 0.0508 M mercuric nitrate solution. Curve *3*: Titration of 2 ml 0.0496 M Pb + 2 ml 0.0406 M Cu + 8.5 ml 0.04 M EDTA solutions with 0.0508 M mercuric nitrate solution

Representative results are listed in Table 6.

Table 6. *Analysis of mixtures of 0.0524 M Mn solution plus 0.040 M Zn, 0.0406 M Cd, 0.0408 M Cu, 0.0396 M Ni or 0.040 M Co solutions*

Mn taken mg	Metal taken mg	Mn found mg	Mn + metal mg	Metal found mg
8.634	5.230 Zn	8.650	13.880	5.230 Zn
5.756	7.845 Zn	5.767	13.612	7.845 Zn
11.512	2.615 Zn	11.556	14.171	2.615 Zn
14.390	5.187 Cu	14.415	19.653	5.238 Cu
8.634	2.593 Cu	8.650	11.250	2.600 Cu
5.756	10.374 Cu	5.756	16.130	10.374 Cu
8.634	9.127 Cd	8.634	17.761	9.127 Cd
5.756	9.127 Cd	5.756	14.883	9.127 Cd
2.878	18.254 Cd	2.878	21.132	18.254 Cd
5.756	7.044 Ni	5.756	12.800	7.044 Ni
8.634	4.696 Ni	8.634	15.320	4.696 Ni
11.512	2.348 Ni	11.512	13.599	2.087 Ni
11.512	4.716 Co	11.512	16.298	4.786 Co
8.634	2.358 Co	8.634	10.992	2.358 Co
2.878	7.074 Co	2.878	10.021	7.143 Co

These data indicate that S.B.P.V. is quite reliable as indicator in titration with EDTA.

Cadmium. The procedure used in determining cadmium is the same as that applied with zinc. The color change at the end point is sharp from reddish violet to distinct blue. The results are shown in Table 7.

Table 7

ml Cd Solution	10	8	6	4	3
ml 0.04 M EDTA	10.15	8.12	6.1	4.06	3.04
M Cd by S.B.P.V.	0.0406	0.0406	0.0406	0.0406	0.0405
M Cd by E.B.T.	0.0406	0.0406	0.0406	0.0406	0.0406
ml Cd Solution	3	2	1.5	1	0.8
ml 0.0103 M EDTA	3.45	2.3	1.73	1.15	0.91
M Cd by S.B.P.V.	0.0118	0.0118	0.0119	0.0118	0.0117
M Cd by E.B.T.	0.0118	0.0118	0.0118	0.0118	0.0118

These data show that by aid of S. B.P.V. amounts of cadmium in the order of 1 to 45 mg can be determined with high accuracy.

Determination of Lead, Nickel and Cobalt by Back Titration

The procedure applied for determining Pb, Ni and Co involved addition of a suitable excess of EDTA solution to a known volume of the metal ion solution followed by 10—15 ml of buffer p_H 10 and back titrating with a standard Mg solution using S.B.P.V. as indicator. The color change proceeds from distinct blue to reddish violet in the immediate vicinity of the end point. The results are listed in Table 8.

Table 8

Pb		Ni		Co	
taken mg	found mg	taken mg	found mg	taken mg	found mg
61.44	61.32	23.48	23.41	14.15	14.25
51.20	51.10	18.78	18.73	9.43	9.50
30.70	30.66	9.39	9.39	4.72	4.72
10.24	10.28	4.70	4.70	2.36	2.36
3.72	3.72	0.59	0.59	0.59	0.59
1.86	1.86	0.47	0.47	0.47	0.47
0.93	0.93	0.235	0.235	0.236	0.236
0.744	0.75	0.115	0.115	0.117	0.117

These data indicate that by aid of S.B.P.V. micro and milligram amounts of Pb, Ni and Co can be determined with the requisite accuracy. Further the results obtained by using E.B.T. indicator are in close agreement with those obtained by using S.B.P.V. indicator.

Analysis of Binary Mixtures of Lead plus Zn, Ni, Cd or Cu. The procedures applied for analysis of the above mixtures involved masking Zn, Ni, Cd or Cu with KCN and back titrating excess EDTA solution with standard Mg solution

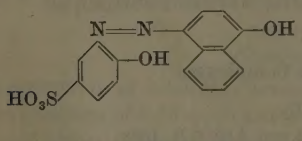
using S.B.P.V. as indicator at p_H 10, for determining lead. The total in case of mixtures with Zn, Ni or Cd is determined by back titrating excess EDTA solution with standard Mg solution using the same indicator at p_H 10. In the case of Pb plus Cu the total is determined potentiometrically using the mercuric nitrate procedure (curve 3, Fig. 1).

Representative results are listed in Table 9.

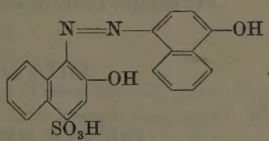
Table 9. *Analysis of 0.0494 M Pb plus 0.04 M Zn, 0.0406 M Cd, 0.0396 M Ni or 0.0408 M Cu solutions*

Pb taken mg	Metal taken mg	Pb found mg	Pb + Metal mg	Metal found mg
10.24	7.86 Zn	10.28	18.14	7.86 Zn
20.48	5.24 Zn	20.48	25.72	5.24 Zn
30.72	2.62 Zn	30.66	33.28	2.62 Zn
10.24	6.96 Ni	10.24	17.17	6.93 Ni
20.48	4.64 Ni	20.48	25.10	4.62 Ni
30.72	2.32 Ni	30.72	33.03	2.31 Ni
10.24	7.77 Cu	10.24	18.01	7.82 Cu
20.48	5.18 Cu	20.48	25.62	5.14 Cu
30.72	2.59 Cu	30.66	33.25	2.59 Cu
20.48	18.25 Cd	20.48	38.73	18.25 Cd
30.72	9.13 Cd	30.72	39.85	9.13 Cd
40.96	4.51 Cd	40.90	45.41	4.51 Cd

The results manifest among themselves but negligible deviations indicating that analysis of the above mixtures by the proposed procedures described hereabove give highly accurate and easily reproduced results. In an attempt to determine zinc and magnesium in admixture using selective p_H as recommended by Brown and Hayes[1], we failed to get any results inspite of following the instructions stressed by the authors. This result may be attributed to the difference in molecular structure between Solochrome Black W.D.F.A. applied by Brown and Hayes and Solochrome Black P.V. applied by us as may be seen below,



Solochrome Black P.V.



Solochrome Black W.D.F.A.

As to the difference in behaviour of Fast Grey, Solochrome Violet and Solochrome Black P.V. towards chelation with metal ions, it is evident that the two former dye stuffs form stable chelates at p_H 2—3 which are distinct violet in color in comparison with the distinct orange color of the dye solution at the same acidic p_H. But the latter forms chelates with the above mentioned cations titrated directly in its presence

with EDTA solution, at the alkaline p_H value 10, which are reddish violet in comparison with the distinct blue color of the dye solution at the same p_H. This is attributed to the difference in molecular structure of the three dyes, here before cited.

Summary

Solochrome Black P.V. has proved to be a suitable metallochromic indicator in direct titrations of Mg, Zn, Cd and Mn^{II} with EDTA or in back titrating Pb, Ni and Co at p_H 10. By its aid together with the application of masking agents as potassium cyanide and ammonium fluoride and the mercuric nitrate procedure, fifteen binary mixtures were analysed using simple procedures which gave precise, reproducible and highly accurate results. It can be used as a substitute for Eriochrome Black T in determining micro and milligram amounts of the above mentioned cations.

References

[1] BROWN, E. G., and T. J. HAYES: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **9**, 1 (1953); cf. Z. analyt. Chem. **143**, 211 (1954). — [2] FLASCHKA, H.: Chemist-Analyst **42**, 56 (1953); cf. Z. analyt. Chem. **143**, 217 (1954). — [3] KHALIFA, H., A. M. AMIN and F. A. OSMAN: Z. analyt. Chem. **172**, 167 (1960). — [4] KHALIFA, H., and S. W. BISHARA: Z. analyt. Chem. **178**, 184 (1960). — [5] WELCHER, F. J.: The Analytical Uses of Ethylene Diamine Tetraacetic Acid, D. Van Nostrand Comp., Toronto, New York, London 1957.

Dr. H. KHALIFA, Prof. Assist. Faculty of Science, Cairo University, Giza, Egypt, U.A.R.

Chemical Laboratories, University of Allahabad, Allahabad (India)

Separation and Identification of Micro-Quantities of Metallic Ions by Ring Oven Technique

Part III*

EDTA as a Complexant

By

ERIC JOHN SINGH and ARUN K. DEY

(Received April 10, 1961)

In 1954, WEISZ[2] devised the Ring Oven Technique for analysing a number of cations in a single drop of a solution on a circle of filter paper. It is well known that complex formation plays an important role in the separation of ions in filter paper chromatography and by ring oven

* Part II: SINGH, E. J., and A. K. DEY: J. Indian chem. Soc. **38** (1961) in press.

technique as pointed out in our earlier communications[1]. The present paper describes a rapid micro-analytical method for the separation of metallic ions of the same group of qualitative analysis chart using ethylene diamine tetra-acetic acid (EDTA) as complexing agent, by the ring oven technique. It has been found to be highly satisfactory for the separation and identification of small amounts of metallic ions. The complete separation and identification of a group of elements can be done within five minutes.

Experimental

Weisz Ring Oven, manufactured by the National Appliances Co., USA, was used. The power supply was drawn through a Dimmerstat (Automatic Electric Devices, Bombay) giving 25 volts connected to 220 Volts/50 cycles a.c. mains. The temperature of the heating block under these conditions maintains itself at 100° C.

Procedure. Standard solutions of mercurous nitrate, silver nitrate, lead nitrate, copper nitrate, bismuth nitrate, mercuric nitrate, cadmium nitrate, antimony chloride, arsenic chloride, stannous chloride and ethylene diamine tetra-acetic acid (disodium salt) were prepared using reagent grade chemicals. 60% ethanol was used as solvent. Ternary, quaternary and quinary mixtures of the same group, containing equal concentrations of the metal solutions with varying proportions of EDTA were prepared keeping the total volume constant. The ratio of the total concentration of the metals (obtained by adding the concentrations of the metals in molarity) to the concentration of EDTA added has been expressed in the following account. In ternary, quaternary and quinary mixtures, the final concentration of each of the metal ions was 0.016 M, 0.012 M and 0.01 M respectively. A very small drop of the mixtures having a volume of 0.0035 ml was taken in a micropipette and added to the centre of the circular pieces of filter paper prepared with Whatman filter paper No. 1. This paper was placed on the electrically heated cylindrical block with the help of an aluminium ring. The spot was dried and treated three times with the solvent by dropping it through the capillary pipette, inserted into the guide tube of the ring oven. The chromatograms were dried on the ring oven and developed by means of suitable indicators. The sequence of ions mentioned in the following account refers to their position of the rings from the centre to the outer edge, as a result of separation. It is found that in general the addition of the complexing agent (EDTA) is essential for the separation of ions otherwise in many cases separation is not possible.

Separations

The separation of silver(I), mercury(I) and lead(II) ions is possible upto the addition of 0.56 equivalents of the complexing agent. With the addition of higher concentrations of the same, separation does not occur. The sequence of separation is Hg^{I}-Ag^{I}-Pb^{II}. This separation is not very sharp due to the spreading of the zones.

The separation of copper(II), cadmium(II), and lead(II) ions is possible when 0.24 to 0.40 equivalents of the complexing agent are added. Beyond 0.40 equivalents of the same, no satisfactory separation is possible. The sequence of separation is Pb^{II}-Cd^{II}-Cu^{II}. No separation is possible without the addition of the complexing agent.

The separation of bismuth(III), lead(II) and cadmium(II) ions is possible upto the addition of 0.24 equivalents of the complexing agent. With the addition of higher concentrations of the same, separation is not effected. The sequence of separation is Bi^{III}-Pb^{II}-Cd^{II}.

The separation of lead(II), mercury(II) and copper(II) ions is effected upto the addition of 0.56 equivalents of EDTA. With higher concentrations of the same, no separation is possible. The sequence of separation is Pb^{II}-Hg^{II}-Cu^{II}.

The separation of lead(II), mercury(II) and cadmium(II) ions is possible upto the addition of 0.56 equivalents of EDTA, but with higher concentrations of the same, separation is not possible under the experimental conditions. The sequence of separation is Pb^{II}-Hg^{II}-Cd^{II}.

A good separation of copper(II), cadmium(II), mercury(II) and lead(II) is obtained with 0.18 to 0.42 equivalents of the complexing agent added. A freshly prepared mixture of H_2S water and $K_4Fe(CN)_6$ was used for developing. The sequence of separation is Pb^{II}-Hg^{II}-Cd^{II}-Cu^{II}. No separation occurs without the addition of the complexing agent.

In the separation of copper(II), cadmium(II) and bismuth(III) ions, only the separation of bismuth(III) ions is possible with the addition of EDTA as complexing agent. The sequence of separation is Bi^{III}-[Cu^{II}-Cd^{II}]. All the said ions can be detected together by spraying a mixture of H_2S water and $K_4Fe(CN)_6$.

Without the addition of the complexing agent, only *bismuth(III) ions* are separated from *cadmium(II), copper(II) and lead(II)*. The sequence of separation is Bi^{III}-[Pb^{II}-Cd^{II}-Cu^{II}]. A very small amount of separation of the ions occurs with the addition of EDTA as complexing agent.

No sharp separation of copper(II), cadmium(II), mercury(II), lead(II) and bismuth(III) ions is possible due to the spreading of the zones. Without the addition of the complexing agent, the sequence of separation is, however, found to be Bi^{III}-[Pb^{II}-Hg^{II}-Cd^{II}-Cu^{II}]. With the addition of the complexing agent, the sequence becomes Pb^{II}-[Bi^{III}-Hg^{II}-Cd^{II}]-Cu^{II}.

The separation of arsenic(III), antimony(III) and tin(II) ions is possible upto the addition of 0.54 equivalents of the complexing agent. No separation occurs with higher concentrations of EDTA. The sequence of separation is As^{III}-Sb^{III}-Sn^{II}. This separation is not sharp, due to the spreading of the zones of As^{III} and Sb^{III}.

Summary

A simple and rapid micro-analytical method for the separation of metallic ions (Hg^{I}, Ag^{I}, Pb^{II}, Bi^{III}, Cu^{II}, Cd^{II}, Hg^{II}, As^{III}, Sb^{III} and Sn^{II}) of the same group of qualitative analysis with EDTA as complexing agent, using ring oven technique has been described. The total analysis takes less than five minutes.

Zusammenfassung

Es wird eine einfache und schnelle Mikromethode beschrieben, um Metallionen derselben qualitativen Analysengruppe mit Hilfe von ÄDTA nach der Ringofentechnik zu trennen. Folgende Ionen wurden untersucht: Hg^{I}, Ag^{I}, Pb^{II}, Bi^{III}, Cu^{II}, Cd^{II}, Hg^{II}, As^{III}, Sb^{III} und Sn^{II}. Die gesamte Analyse läßt sich in weniger als 5 min ausführen.

Acknowledgment. The authors are thankful to the Council of Scientific and Industrial Research, India, for supporting the work and for the award of a Research Fellowship to one of them (E.J.S.).

References

[1] Singh, E. J., and A. K. Dey: J. Chromatogr. (Amsterdam) **3**, 146 (1960); cf. Z. analyt. Chem. **179**, 37 (1961); Anal. chim. Acta (Amsterdam) **1961**, in press; Mikrochim. Acta (Wien) **1961**, 366; J. Indian chem. Soc. **38**, (1961) in press. — [2] Weisz, H.: Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 140, 376, 787; cf. Z. analyt. Chem. **145**, 31 (1955); **148**, 146 (1955/56).

A. K. Dey, Department of Chemistry, University of Allahabad, Allahabad (India)

Laboratorio da Produção Mineral-Ministério das Minas e Energia, Rio de Janeiro, Brasil

Nachweis und Unterscheidung von Sulfadiazin und Sulfapyrazin in der Tüpfelanalyse

Von

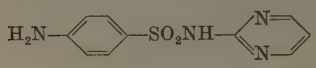
F. Feigl und **D. Goldstein**

(Eingegangen am 17. April 1961)

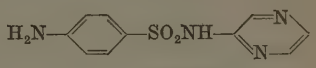
In zwei früheren Mitteilungen[6,7], sowie in kürzlich erschienenen Veröffentlichungen von Ma u. Hirsch[11] und Hirsch u. Mitarb.[10] sind Beispiele für die Unterscheidung von isomeren organischen Verbindungen durch Tüpfelreaktionen vorgelegt worden, die zeigen, daß zur Lösung einschlägiger Probleme auch chemische und nicht — wie es weitverbreitete Ansicht ist — lediglich physikalische Methoden in Betracht zu ziehen sind. Nach den bisherigen Erfahrungen ist wahrscheinlich, daß sich der Tüpfelanalyse damit ein neues Anwendungsgebiet eröffnet, weshalb es wünschenswert ist, weiteres Tatsachenmaterial zu sammeln.

Ein interessantes Beispiel für die chemische Unterscheidung von Isomeren wurde bei Studien über die Anwendung von Tüpfelreaktionen zum Nachweis von pharmazeutisch wichtigen Sulfaverbindungen auf-

gefunden. Zu diesen gehören Sulfadiazin(I) und Sulfapyrazin(II), die gemäß ihren Strukturformeln zueinander isomer sind.



I (FP 250° C)



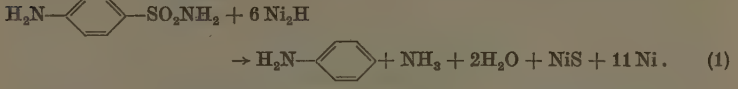
II (zers. 250° C)

Die beiden farblosen Verbindungen können durch Bestimmung der Schmelzpunkte nur schwierig und im Gemisch überhaupt nicht unterschieden werden. Da die Löslichkeitseigenschaften die gleichen sind, ist eine vorherige Trennung zwecks anschließender Identifizierung voraussichtlich lediglich durch chromatographische Methoden möglich.

Über eine charakteristische Reaktion von Sulfadiazin, die dessen Nachweis in Gegenwart beliebiger Mengen des Isomeren (und anderer Sulfaverbindungen) ermöglicht, ist vor kurzem berichtet worden[8]. Der Nachweis beruht darauf, daß bei Sinterung mit Thiobarbitursäure im Temperaturbereich 140—190° C ein violettes, in Alkohol mit orangeroter Farbe lösliches Kondensationsprodukt entsteht. Bringt man einen Tropfen der alkoholischen Lösung auf Filterpapier, so hinterbleibt ein im UV-Licht gelb fluorescierender Fleck (Erfassungsgrenze 5 μg). Wird Barbitursäure an Stelle von Thiobarbitursäure verwendet, so entsteht ein orangefarbiges Kondensationsprodukt mit blau-grüner Fluorescenz.

Wenn somit Sulfadiazin von seinem Isomeren leicht zu unterscheiden ist, so war das Umgekehrte bisher nicht möglich. Diesem Ziele wurde nahegekommen durch die Verwendung von bisher unbekannten Redoxreaktionen, die sich mit Raney-Legierung (50% Ni + 50% Al) herbeiführen lassen. Bei Erwärmung der feingepulverten Legierung mit verdünntem Alkalihydroxid wird das Aluminium als Alkalialuminat unter Wasserstoffentwicklung herausgelöst und es hinterbleibt Raney-Nickel, das durch den Gehalt an Nickelhydrid[12] ein weitaus stärkeres Reduktans ist als nascenter Wasserstoff. Bougault u. Mitarb.[2] haben zuerst festgestellt, daß Raney-Nickel gewisse organische Schwefelverbindungen mit Leichtigkeit unter Bildung von Nickelsulfid entschwefelt. Derartige Entschwefelungen sind neuerdings von Trifonoff u. Mitarb.[13] sowie von Granatelli[9] zu quantitativen Mikrobestimmungen des Schwefels in organischen Verbindungen verwendet worden. Es wurde gefunden[4], daß zur Herbeiführung von Entschwefelungen die vorherige zeitraubende Herstellung und Isolierung von Raney-Nickel nicht erforderlich ist. Es genügt, die an sich stabile Legierung in alkalischem Milieu bei Wasserbadtemperatur zur Einwirkung zu bringen, um die für Raney-Nickel charakteristischen Redoxreaktionen herbeizuführen. Beispielsweise können aromatische Mono- und Polysulfosäuren und deren Derivate unter Bildung von Nickelsulfid entschwefelt werden, was zu interessanten

neuen Nachweisen geführt hat[3]. Für den einfachsten Vertreter von Sulfonamiden, dem Sulfanilamid, gilt die Umsetzung

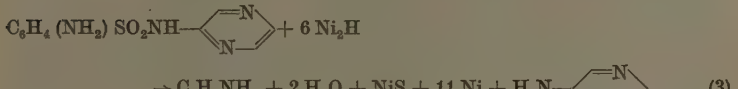


(1)

Der Ablauf obiger Redoxreaktion läßt sich durch Farbreaktionen auf Anilin und Ammoniak in der Gasphase und weiterhin daran erkennen, daß bei Erwärmung der unverbrauchten Legierung mit Säure aus dem gebildeten NiS Schwefelwasserstoff frei wird, der durch die Schwärzung von Bleiacetatpapier empfindlich nachweisbar ist. Demgemäß läßt sich ein Nachweis von Sulfonamiden von der allgemeinen Formel $C_6H_4(NH_2)SO_2NHR$ darauf begründen, daß bei deren Erwärmung mit Raney-Legierung und Lauge Anilin und Nickelsulfid entstehen. Die entsprechenden Erfassungsgrenzen liegen zwischen 5 und 10 μg[5].

Bei Sulfadiazin und Sulfapyrazin gehorchen die reduktiven Aufspaltungen mit „Raney-Nickel in statu nascendi" den Umsetzungen

(2)



(3)

Gemäß 2. und 3. entsteht 2-Aminopyrimidin bzw. 2-Aminopyrazin. Von diesen beiden starken Basen ist nur die zweitgenannte bei Wasserbadtemperatur flüchtig[1] und kann daher in der Gasphase durch Umfärbung von Indicatorpapier nachgewiesen werden. Da das gleichzeitig gebildete, mit Wasserdämpfen flüchtiges chwach basische Anilin keinen Indicatorumschlag herbeiführt, so sollte die Realisierung von 3. einen Nachweis von Sulfapyrazin und dessen Unterscheidung vom isomeren Sulfadiazin ermöglichen. Einschlägige Versuche haben jedoch gezeigt, daß dies nicht mit Sicherheit möglich ist. Die von uns verwendeten Ni-Al-Legierungen (Murex Ltd., England und Raney Catalysts Company, USA) spalten bei Erwärmung mit Lauge basische Dämpfe ab, die nach dem positiven Ausfall der Nessler-Reaktion sich als Ammoniak erweisen. Offenbar enthalten die Nickellegierungen Nitride, die durch Erwärmen mit Lauge zu Ammoniak verseift werden. Um demnach 3. für den Nachweis von Sulfapyrazin zu verwerten, muß die Menge der Nickellegierung

außerordentlich klein gehalten und ein Parallelversuch angestellt werden, was die Zuverlässigkeit des Nachweises erheblich beeinträchtigt. Versuche, die Nickellegierungen durch Auskochen mit Lauge nitridfrei zu machen, haben nicht zum Ziele geführt. Hingegen wurde gefunden, daß das von Raney Catalysts Comp. in den Handel gebrachte „Cobalt-Aluminium Catalyst Powder" (50% Co, 50% Al) so wenig Nitrid enthält, daß es in Mengen von 1 mg bei Erwärmung mit Lauge lediglich Spuren Ammoniak abspaltet. Diese Kobaltlegierung, aus der bei Behandlung mit Lauge vermutlich Kobalthydrid entsteht, scheint hinsichtlich der Schnelligkeit ihrer Reduktionswirkung der Nickellegierung überlegen zu sein. Es war dadurch möglich, zu einem einwandfreien Nachweis von Sulfapyrazin zu gelangen.

Arbeitsweise. In einer Mikroeprouvette wird 1 Tr. der ätzalkalischen Probelösung mit 0,5—1 mg Kobaltlegierung versetzt und auf 50° C erwärmt (Wasserbad). Hierauf wird auf das offene Ende ein Scheibchen angefeuchtetes Universalindicatorpapier gelegt und die Wasserbadtemperatur auf 100° C erhöht. Ein positiver Ausfall des Nachweises wird durch den Farbumschlag des Indicatorpapiers angezeigt.

Erfassungsgrenze. 20 μg Sulfapyrazin.

Empfehlenswert ist die Anstellung einer Verpleichsprobe mit Lauge und der gleichen Menge Kobaltlegierung, wenn es sich um den Nachweis sehr kleiner Mengen Sulfapyrazin handelt.

Obige Menge Sulfapyrazin war neben 1000 μg Sulfadiazin nachweisbar.

Die hier beschriebene reduktive Aufspaltung von Sulfapyrazin unter Bildung von 2-Aminopyrazin ist zur Unterscheidung vom isomeren Sulfadiazin völlig zuverlässig bei Einhaltung der angegebenen Versuchsbedingungen. Indessen ist der Nachweis von Sulfapyrazin nicht spezifisch, sondern selektiv, weil es eine beschränkte Zahl von Sulfaverbindungen gibt, die bei Erwärmung mit Lauge und der Kobaltlegierung basische Dämpfe abspalten. Hierher gehören, nach den bisherigen Beobachtungen, Sulfathiazol (Cibasol), Sulfapyridin und Phenosulfazol. Es bestehen Anzeichen dafür, daß die hier beschriebene reduktive Aufspaltung in Kombination mit anderen Tüpfelreaktionen eine Charakterisierung von Sulfapyrazin ermöglichen wird.

Wir danken an dieser Stelle Frau E. Libergott und dem Conselho Nacional de Pesquisas für die Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

Literatur

[1] Beilstein,: Handb. Org. Chem. Bd. **24**, S. 82 Berlin: Springer 1936. — [2] Bougault, J., E. Cattelain u. P. Chabrier: C. R. Acad. Sci. **208**, 657 (1939). — [3] Feigl, F.: Analyt. Chemistry **33**, 1118 (1961). — [4] Feigl, F.: Angew. Chem. **73**, 113 (1961). — [5] Feigl, F.: Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **114**, 469 (1961). — [6] Feigl, F., u. V. Anger: diese Z. **181**, 160 (1961). — [7] Feigl, F., u. V. Anger: diese Z. **182**, 13 (1961). — [8] Feigl, F., V. Anger u. V. Gentil: Clin. chim. Acta (Amsterdam) **5**, 153 (1960). — [9] Granatelli, L.: Analyt. Chemistry **31**, 434 (1959); vgl. diese Z. **172**, 456 (1960). — [10] Hirsch, A., S. Fishman, M. Goldberg, M.

OTTENSOSER and M. SCHOCHNOW: Chemist-Analyst **50**, 7 (1961). — [11] MA, T. S., u. A. HIRSCH: Chemist-Analyst **50**, 12 (1961). — [12] Merck Index: 7. Aufl. 1952, p. 827. — [13] TRIFONOFF, A., T. IVANOFF u. D. PAVLOFF: C. R. Acad. Bulgar. Sci. **7**, 1 (1954).

Prof. Dr. F. FEIGL,
Ministerio das Minas e Energia Lab. Prod. Mineral., Av. Pasteur 404,
Rio de Janeiro (Brasilien)

Aus dem Institut für Chemische Technologie anorganischer Stoffe
an der Technischen Hochschule Wien

Die Bestimmung geringer Mengen Quecksilber

Von
GERHARD JANGG

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 19. April 1961)

Bei modernen Fabrikationsmethoden, die sich des Quecksilbers als Hilfsstoff bedienen, ist zur Kontrolle oft die Bestimmung von sehr kleinen Mengen Quecksilber in Metallen, organischen und anorganischen Stoffen nötig. Man verwendet dazu hauptsächlich die colorimetrischen Bestimmungsmethoden mit Diphenylcarbazid[6], Diphenylcarbazon[11] oder auch die Bestimmung als kolloidales Sulfid[5]. Da diese Methoden schon durch die Anwesenheit vieler anderer Metalle gestört werden, bedingen sie umständliche und zeitraubende Trennungsoperationen.

Demgegenüber hat die zuerst von STRAFFORD u. WYATT[13] vorgeschlagene colorimetrische Bestimmungsmethode mit p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin als Reagens den Vorzug, fast spezifisch für Quecksilber zu sein. Nur Silber, Platin, Gold, Palladium und Kupfer(I) geben mit dem Reagens eine ähnliche Färbung wie Quecksilber. Die Abtrennung des Quecksilbers von den übrigen Metallen erübrigt sich also.

STRAFFORD u. WYATT behandeln in ihrer Arbeit in erster Linie die Isolation des Quecksilbers aus organischen Substanzen, sie bringen nur wenige Details über die eigentliche Quecksilberbestimmung. Nach den im folgenden beschriebenen Untersuchungen eignet sich p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin auch vorzüglich zur Bestimmung des Quecksilbers in Metallen und anorganischen Stoffen, wobei der eigentlichen Bestimmung mitunter eine Anreicherung der Metalle vorangehen muß.

Die colorimetrische Bestimmung mit p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin

Die rote Färbung, die man durch Zusatz einiger Milliliter einer Lösung von 0,04 g p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin in 200 ml Äthanol oder

Aceton zu einer verdünnten, ganz schwach sauren, von Chlorid- und Sulfationen freien Quecksilbersalzlösung erhält, ist eine kolloidale Lösung der Quecksilberverbindung des Reagenses.

Um eine genügende Farbintensität zu erzielen, ist eine Mindestkonzentration von etwa 100 μg Hg/l erforderlich, andererseits darf die Quecksilberkonzentration der zu bestimmenden Lösung ungefähr 2 mg Hg/l nicht überschreiten, da sonst die gebildete Hg-Verbindung ausflockt. Der Farbton wird stark von der intensiv gelben Eigenfärbung der Reagenslösung beeinflußt. Durch Zusatz *geringer* Mengen an freier Salpetersäure zur Probelösung läßt sich aber die Eigenfärbung weitgehend zurückdrängen. Größere Salpetersäurezusätze sind zu vermeiden, da in stark sauren Lösungen auch die rote Quecksilberfärbung nicht beständig ist (siehe S. 257).

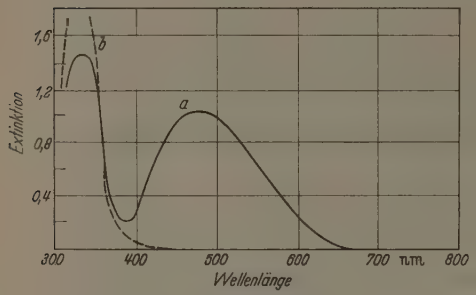


Abb. 1. Spektralverteilung der Extinktion. *a* 0,1 mg Hg, 5 ml 1,5 n Salpetersäure, 3 ml Reagens je 100 ml; *b* 5 ml 1,5 n Salpetersäure, 3 ml Reagens je 100 ml, 5 cm-Küvette

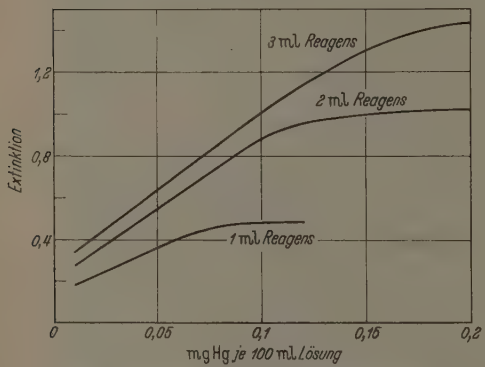


Abb. 2. Extinktion bei verschiedenem Reagenszusatz, 5 cm-Küvette

Durch Messung der Farbintensität bei monochromatischem Licht passender Wellenlänge läßt sich der störende Einfluß der gelben Eigenfärbung weiter vermindern. Die an einem Zeiss-Spektralphotometer P Q II aufgenommene Spektralverteilungskurve einer Lösung von 100 μg Hg, 3 ml Reagenslösung (0,04 g Reagens in 200 ml Alkohol) und 5 ml 1,5 n Salpetersäure in 100 ml Probelösung (a) und einer quecksilberfreien Reagenslösung (b) läßt eine Wellenlänge von 475 nm für die Messungen als am günstigsten erscheinen (Abb. 1). Die Gelbfärbung des Reagenses beeinflußt bei diesem grünen Licht die Meßergebnisse kaum.

Um die notwendige Mindestmenge an Reagens zur vollständigen Umsetzung des Quecksilbers festzustellen, wurden Lösungen mit ver-

schiedenem Quecksilbergehalt und einheitlichem Zusatz von 5 ml 1,5 n Salpetersäure/100 ml Lösung mit verschiedenen Mengen an Reagenslösung versetzt. Man erkennt aus den in Abb. 2 wiedergegebenen Extinktionskurven, daß 1 ml Reagenslösung nur zur Überführung von etwa 0,06 mg Hg ausreicht, mit 2 ml Reagenslösung können etwa 0,11 mg Hg, mit 3 ml Reagens etwa 0,18 mg Hg in die rotgefärbte kolloidale Verbindung übergeführt werden. Höhere Quecksilberkonzentrationen, die auch einen höheren Reagenszusatz bedingen würden, führen häufig schon zur Ausflockung. Zusätze von Dextrin, Stärke oder Gelatine stabilisieren die kolloidalen Lösungen nicht, sondern verstärken die Koagulierung. Alle

Tabelle 1. *Einfluß der Konzentration an freier Salpetersäure auf die Farbintensität (0,1 mg Hg/100 ml, 3 ml Reagens, 5 cm-Küvetten)*

Freie Salpetersäure, ml 1,5 n HNO_3 je 100 ml Lösung	Extinktion	Freie Salpetersäure, ml 1,5 n HNO_3 je 100 ml Lösung	Extinktion
1	1,25	7	1,01
2	1,24	8	0,98
3	1,15	10	0,90
4	1,10	12	0,82
5	1,04	14	0,73
6	1,02	16	0,72

weiteren Messungen wurden mit einem Zusatz von 3 ml Reagenslösung zu 100 ml Gesamtlösung vorgenommen.

Um Ausflockung zu vermeiden, ist es wichtig, die Probelösung vorerst auf etwa 90—95 ml zu verdünnen, die Reagenslösung rasch mit einer tief in die Lösung eingetauchten Pipette einzublasen, sofort gut umzuschütteln und auf 100 ml aufzufüllen. Man kann dann gleich photometrieren, die Farbintensität ändert sich aber auch einige Stunden nach Reagenszusatz nicht; später ist ein geringfügiges Absinken der Intensität zu beobachten. Bei gleichem Reagenszusatz und gleicher Konzentration an freier Salpetersäure in der Probelösung ist die Extinktion, wie aus Abb. 2 weiter hervorgeht, der Quecksilberkonzentration proportional.

Der Einfluß zunehmender Salpetersäurekonzentration auf die Intensität der Quecksilberfärbung ist in Tab. 1 veranschaulicht. Man erkennt, daß schon geringe Änderungen der Säurekonzentration zu abweichenden Extinktionen führen. Es ist daher wichtig, die Messungen bei immer gleichem Gehalt der Probelösungen an freier Salpetersäure vorzunehmen.

Während Chlor- und Sulfationen die colorimetrische Bestimmung stark stören, haben selbst größere Mengen an Kaliumnitrat und an Phosphorsäure wenig Einfluß (Tab. 2).

Es ist daher möglich, stark saure Lösungen mit Alkalien abzustumpfen oder, wenn notwendig, die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung

durch Zusatz von Phosphorsäure zu erhöhen. Auch die Anwesenheit von Kupfer(II)-ionen verfälscht die Ergebnisse nicht, wenn bei einer Wellen-

Tabelle 2. *Einfluß von Kaliumnitrat und Phosphorsäure auf die Farbintensität (0,1 mg Hg/100 ml, 3 ml Reagens, 5 ml 1,5 n freie HNO_3, 5 cm-Küvetten)*

Zuges. Kaliumnitrat g je 100 ml	Extinktion	Zuges. Phosphorsäure ml konz. H_3PO_4 je 100 ml	Extinktion
0	1,04	0	1,04
1	1,02	1	1,02
2	0,99	2	0,98
5	0,91	5	0,86

länge von 475 nm gemessen wird. Kupfer(II)-nitrat absorbiert bei dieser Wellenlänge nicht (Abb. 3). Diese Tatsache macht die Anreicherung von Quecksilber durch Zementation mit Kupferpulver möglich. Man kann das abfiltrierte quecksilberhaltige Kupferpulver in Salpetersäure lösen und Quecksilber, wie beschrieben, bestimmen.

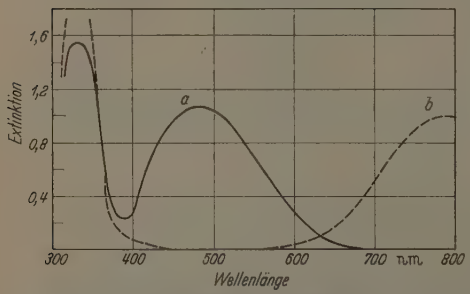


Abb. 3. Spektralverteilung der Extinktion. *a* 0,1 mg Hg, 5 ml 1,5 n Salpetersäure, 3 ml Reagens je 100 ml; *b* 3 ml Reagens, 5 ml 1,5 n Salpetersäure, 5 ml 1 m $Cu(NO_3)_2$-Lösung je 100 ml, 5 cm-Küvette

Da die meisten Fremdmetalle nicht stören, kann Quecksilber in Metallen und anorganischen Stoffen direkt bestimmt werden, indem man die Proben so löst, daß in 100 ml Endlösung 5 ml 1,5 n Salpetersäure frei vorhanden sind. Reicht dieser knappe Salpetersäureüberschuß zur völligen Auflösung des Probematerials nicht aus, können einige Milliliter konz. Phosphorsäure zugesetzt werden.

Bestimmung des Quecksilbers nach vorangegangener Anreicherung

Das Anreichern des Quecksilbers aus sehr verdünnten Lösungen kann entweder durch Fällen mit Schwefelwasserstoff aus stark saurer Lösung in Gegenwart von Kupfersulfid als Träger geschehen[9,13], oder man zementiert Quecksilber mit unedlen Metallen. Zumeist wird die Zementation mit Kupferdraht oder Kupferpulver aus schwach mineralsaurer Lösung durchgeführt[2,7,12], sie ist aber auch aus oxalsaurer oder cyanalkalischer Lösung möglich[10]. Anstelle von Kupfer wurde verschiedentlich zur Zementation auch Zink[3,8] oder Eisen nach Zufügen von Kupfersalz zur

Lösung vorgeschlagen[1]. Die elektrolytische Abscheidung des Quecksilbers an Platinkathoden führt ebenfalls zum Ziel[4].

Im Zusammenhang mit der colorimetrischen Bestimmung des Quecksilbers mit p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin ist die Anreicherung durch Zementation mit Kupfer am günstigsten. Störend wirken dabei nur Ag, Au und die Platinmetalle, die mit abgeschieden werden. Die Methode erlaubt die Erfassung auch geringster Quecksilbermengen. Stock u. Zimmermann[12] gelang z. B. die quantitative Abscheidung von nur 0,01 μg Hg.

Tabelle 3. *Einfluß der Rührzeit auf die Vollständigkeit der Zementation*
Eingesetzt 100 μg Hg. Lösungsvolumen: 100 ml

Konzentration an freier Säure in der Probelösung	Rührzeit min	Wiedergefundene Menge Hg μg
0,1 n Schwefelsäure	5	86, 82, 87
	10	88, 90
	20	90, 90
	30	91, 94, 93
	45	94, 96, 95
	60	98, 97
	120	98, 98, 99
	120	99, 98, 99
0,1 n Schwefelsäure	30	92, 91, 92
	60	94, 96, 94
+0,1 n Salpetersäure	120	96, 97, 98
	130	99, 98, 99

Das auszementierte Quecksilber haftet oberflächlich am Kupferpulver und wird zur nachfolgenden colorimetrischen Bestimmung mitsamt dem Träger in Salpetersäure gelöst. Wie oben angegeben, beeinflussen kleine Kupfermengen die Hg-Bestimmung nicht. Große Kupferkonzentrationen wird man aber vermeiden. Versuche haben gezeigt, daß 0,2 g Cu in jedem Fall ausreichen, um die hier in Betracht kommenden Hg-Mengen quantitativ abzuscheiden. Voraussetzung ist, daß das Kupfer in fein verteilter, reaktionsfähiger Form angewendet wird. Man arbeitet am besten so, daß man aus einer schwach schwefelsauren Lösung von 0,8 g $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ (entsprechend 0,2 g Cu) durch Zusatz eines Überschusses an Zinkpulver und unter gutem Rühren alles Kupfer ausfällt. Nach Abdekantieren der überstehenden Lösung setzt man die schwach saure Probelösung zu und rührt gut bis zur vollständigen Fällung des Quecksilbers. Wird darauf geachtet, daß nicht größere Mengen Luft während dieser Behandlung in die Lösung eingerührt werden, geht praktisch nur eine dem auszementierten Quecksilber entsprechende Menge Kupfer in Lösung. Die in Tab. 3 zusammengestellten Versuche zeigen, daß vollständige Abscheidung des Quecksilbers in etwa 2—3 Std erreicht wird und zwar unabhängig davon, ob man aus reiner 0,1 n Schwefelsäure oder aus einer Lösung fällt, die 0,1 n an Schwefelsäure und 0,1 n an Salpetersäure ist.

Aus Tab. 4 ist zu entnehmen, daß auch größere Schwefelsäurekonzentrationen zulässig sind, auch aus 1 n salzsaurer Lösung er-

geben sich richtige Werte; dagegen wirkt höhere HNO_3-Konzentration schädlich.

Tabelle 4. *Einfluß der Konzentration verschiedener Säuren auf die Vollständigkeit der Zementation*
Eingesetzt 100 μg Hg. Lösungsvolumen 100 ml. Rührzeit 3 Std

Konzentration an freier Säure in der Probelösung	Wiedergefundene Menge Hg in μg	Konzentration an freier Säure in der Probelösung	Wiedergefundene Menge Hg in μg
0,1 n H_2SO_4	99, 98, 99	2 n HCl	97, 96
0,2 n H_2SO_4	98, 98, 98	0,05 n HNO_3	99, 98, 98
1 n H_2SO_4	98, 97, 98	0,1 n HNO_3	98, 98, 99
2 n H_2SO_4	97, 97, 98	0,2 n HNO_3	97, 96
0,1 n HCl	98, 98, 98	1 n HNO_3	92, 90
1 n HCl	97, 98, 97	1 n H_2SO_4 + 0,1 n HNO_3	96, 98, 97
		0,1 n H_2SO_4 + 1 n HNO_3	90, 91, 89

Das Volumen der zu untersuchenden Lösung soll bei einer Menge von 100 μg Hg 100 ml nicht wesentlich überschreiten (Tab. 5).

Nach vollständiger Fällung des Quecksilbers kann das Kupferpulver abfiltriert und in der berechneten Menge Salpetersäure gelöst werden. Es ist wichtig, das Zementat vor dem Lösen gut mit sehr verdünnter Salpetersäure zu waschen, um störende Sulfat- und Chloridionen zu entfernen.

Tabelle 5. *Wiedergefundene Mengen Quecksilber aus verschiedenen Volumina 0,1 n H_2SO_4,*
Eingesetzt 100 μg Hg. Rührzeit 3 Std

Volumen der Probelösung ml	Wiedergefundene Menge Hg μg
25	98, 98
50	98, 99
100	99, 98, 99
250	96, 97
400	90, 89, 92

Tabelle 6. *Wiedergefundene Mengen Hg nach Zementation aus mit SO_2 reduzierten Lösungen*
Eingesetzt 100 μg Hg, 0,1 n H_2SO + 0,1 n HNO_3, 100 ml Lösung, Rührzeit 3 Std

Zugesetzte oxydierende Substanz	Wiedergefundene Menge Hg μg
5 g Fe(III)-sulfat	98, 97
10 g Fe(III)-sulfat	96, 97
5 g Uranylnitrat	97, 97
10 g Uranylnitrat	97, 98
5 g Natriumvanadat	97, 99
10 g Natriumvanadat	96, 99

Ferner ist darauf zu achten, daß auch kleine Mengen an Stickoxiden (salpetrige Säure), die beim Lösen des Kupfers und Quecksilbers in Salpetersäure entstehen, vollständig zerstört werden, und daß das Quecksilber nach dem Lösen ausschließlich zweiwertig vorliegt, da ein-

wertiges Quecksilber eine wenig intensive Färbung mit dem Reagens gibt. Die niederen Stickstoffsauerstoffverbindungen werden zweckmäßig durch Harnstoff zerstört, die vollständige Oxydation des Quecksilbers wird durch Zugabe von Wasserstoffperoxid gewährleistet.

Wenn die zu untersuchende Lösung oxydierende Ionen, z.B. Fe^{III}, U^{VI}, V^{V} enthält, können sich Schwierigkeiten dadurch ergeben, daß Kupferpulver gelöst wird, Quecksilber dagegen in Lösung bleibt. Durch vorherige Reduktion mit SO_2 oder Sulfiten ist aber Quecksilber auch aus solchen Lösungen vollständig zu fällen (Tab. 6).

Arbeitsvorschrift. Man löst das Probematerial, das weniger als ungefähr 200 μg Hg enthält, in einer möglichst geringen Menge Salz-, Salpeter- oder Schwefelsäure und verdünnt nach vollständiger Lösung so weit, daß der Gehalt an freier Säure 0,1 n bis 0,2 n nicht wesentlich überschreitet. Sind oxydierende Ionen zugegen oder hat man beim Lösen Oxydationsmittel (Brom oder Kaliumchlorat) zugesetzt, wird die Lösung durch Einleiten von SO_2 oder durch Zusatz von Sulfiten reduziert. Der SO_2-Überschuß wird durch Kochen entfernt.

Tabelle 7

Mikrogramme Quecksilber	
Eingesetzt	Wiedergefunden
175	168, 170
150	147, 146
125	123, 122
100	98, 98
75	72, 73
50	48, 47
40	38, 37
30	27, 28

Eine schwach angesäuerte Lösung von 0,8 g $CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$ (= 0,2 g Cu) in 25 ml Wasser wird mit 0,3 g Zinkpulver versetzt und so lange gerührt, bis die Lösung nicht mehr blau erscheint und alles Zink in Lösung gegangen ist. Dann dekantiert man die Hauptmenge der Flüssigkeit vom Kupferniederschlag ab und setzt die oben erhaltene Lösung der Probe zu. Nach 3stündigem Rühren in der Kälte oder unter schwachem Erwärmen wird das Kupferpulver mit dem anhaftenden Quecksilber filtriert und gut mit sehr verdünnter Salpetersäure gewaschen. Der Niederschlag wird sodann unter Kochen in 10 ml 1,5 n Salpetersäure gelöst. Hat man über kleine Glasfiltertiegel filtriert, so können die Tiegel samt dem Niederschlag in die Lösesäure eingebracht werden. Nach dem Filtrieren über Papierfilter muß das Zementat vor der Säurebehandlung vom Filter abgespritzt werden. Während des Kochens mit Salpetersäure werden mehrmals einige Tropfen Perhydrol zugesetzt. Nach vollständigem Lösen und vollständigem Zersetzen des Peroxidüberschusses verdünnt man mit wenig Wasser, fügt der noch warmen Lösung etwa 1 g Harnstoff zu, überführt in einen 100 ml-Meßkolben und füllt auf 90—95 ml auf. Mit einer in die Lösung eintauchenden Pipette bläst man rasch 3 ml Reagens (0,04 g p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin in 200 ml Äthanol) ein, schüttelt sofort um, füllt mit Wasser zur Marke auf und photometriert bei 475 nm.

Wie Tab. 7 zeigt, werden bei 30—175 μg Hg nach der vorstehenden Arbeitsvorschrift gute Ergebnisse erhalten.

Zusammenfassung

Durch colorimetrische Bestimmung mit p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin ist es möglich, 20—150 μg Quecksilber in 100 ml Lösung gut reproduzierbar neben den meisten anderen Metallen direkt zu erfassen. Ist der Quecksilbergehalt der zu analysierenden Proben gering, kann

Quecksilber durch Zementation mit Kupferpulver angereichert werden. Die Zementation gelingt aus schwach sauren, auch salpetersäurehaltigen Lösungen praktisch vollständig, wenn 3 Std gerührt wird und etwa in der Lösung vorhandene oxydierende Substanzen zuvor mit SO_2 reduziert werden. Zur Zementation gut geeignetes Kupferpulver ist durch Ausfällen mit Zinkpulver aus schwach saurer Kupfersulfatlösung zu gewinnen. Das Zementat, Kupferpulver mit anhaftendem Quecksilber, wird nach Filtration in Salpetersäure gelöst und die Lösung dann direkt colorimetriert. Bei Einwaagen von etwa 10 g Probesubstanz können nach der beschriebenen Methode noch Gehalte von 2—5 ppm Hg mit einem Fehler von $\pm 10\%$ bestimmt werden.

Literatur

[1] BODNÁR, I., u. E. SZÉP: Biochem. Z. **205**, 219 (1929); vgl. diese Z. **93**, 477 (1933). — [2] EVANS, B. S., u. S. G. CLARKE: Analyst **51**, 224 (1926). — [3] FRANCOIS, M.: C. R. Acad. Sci. (Paris) **166**, 950 (1918). — [4] FRESENIUS-JANDER: Handbuch d. analyt. Chem. III. Teil, Bd. IIb, S. 404ff. — [5] HEINZELMANN, A.: Chemiker-Ztg. **35**, 721 (1910). — [6] MENIÈRE, P.: C. R. Acad. Sci. (Paris) **146**, 754 (1908); vgl. diese Z. **48**, 129 (1909). — [7] RICHARDS, T. W., u. S. K. SINGER: J. Amer. Soc. **26**, 300 (1904). — [8] SCHUMACHER, I., u. W. JUNG: diese Z. **41**, 461 (1902). — [9] STOCK, A., F. CUCUEL u. H. KÖHLE: Angew. Chem. **46**, 187 (1933); vgl. diese Z. **95**, 379 (1933). — [10] STOCK, A., u. R. HELLER: Angew. Chem. **39**, 466 (1926); vgl. diese Z. **69**, 94 (1926). — [11] STOCK, A., u. E. POHLAND: Angew. Chem. **39**, 791 (1926); vgl. diese Z. **69**, 95 (1926). — [12] STOCK, A., u. W. ZIMMERMANN: Angew. Chem. **41**, 546 (1928). — [13] STRAFFORD, N., u. P. F. WYATT: Analyst **61**, 528 (1936); vgl. diese Z. **117**, 355 (1939).

Dr. Ing. G. JANGG, Institut für Chemische Technologie anorgischer Stoffe an der Technischen Hochschule, Wien VI., Getreidemarkt 9 (Österreich)

Institute of Endocrinology, Slovak Academy of Sciences, Bratislava, Czechoslovákia

Interference of Certain Ions with the Catalytic Action of Iodine in the Sandell-Kolthoff Reaction

By
VIKTOR ŠTOLC

With 3 Figures in the Text

(Received April 25, 1961)

The oxidation-reduction reaction between Ce^{IV} and As^{III}, when catalysed by iodine, may be disturbed by several substances which also have a catalytic effect on this reaction or act as oxidising or reducing agents. SANDELL and KOLTHOFF[5] found that osmium and ruthenium catalyse this reaction in the same manner as iodine, while manganese

and permanganate do so in the presence of bromides. Among substances reducing Ce^{IV} they listed nitrite, thiocyanate and ferrous ions, while bromate and permanganate were classed by them as oxidising As^{III}. These authors also pointed out that certain substances, such as fluoride, form compounds with Ce^{IV}, giving a stable complex; silver, cyanide and mercury salts react with iodide.

Chaney[3], Klein[4] and Acland[1], who investigated this problem more recently, observed the inhibitory action of natrium, sulphuric acid and zinc on this reaction, while Barker[2] recommended the addition of chlorides, which help to stimulate the reaction.

The purpose of the present study was to work out a universal ultramicro method for the iodine determination in biologial material. To this end, the influence of various ions on the catalytic effect of iodine was examined. This effect was investigated under optimal conditions, specially determined for this particular reaction[6,7].

Experimental

Reagents. *1. Iodide Standard.* 0.020 μg of I^- per 1 ml. 100 ml of the solution contain 66.0 ml of 2N sodium carbonate.

2. Acid Mixture. 1.0 M NaCl and 0.1 N As_2O_3 in 4.5 N sulphuric acid. 120.5 ml of conc. sulphuric acid are added into 500 ml of redistilled water. 58.45 g of sodium chloride are dissolved in 200 ml of water and this together with 4.9455 g of As_2O_3, previously dissolved in 20.0 ml of 7% potassium hydroxide solution, is added into diluted sulphuric acid and the whole brought to 1000 ml with water.

3. Ceric Ammonium Sulphate, 0.005 M in 3.0 N Sulphuric Acid. 3.165 g of ceric salt is suspended in 500 ml of water and 80.4 ml of conc. sulphuric acid are added under constant stirring. When the salt is dissolved, the whole is brought to 1000 ml with water.

4. 1% Brucin Acetate Solution. 5 g of the base are dissolved in 200 ml of water and 6.0 ml of ice-cold acetic acid. The whole is filtered and the volume made up to 500 ml with water.

5. Solutions of the substance being studied.

Working Procedure. 1.0 ml of the substance under observation and 2.0 ml of the acid mixture, are added into 1.0 ml of iodide standard. The samples are cooled for 10 min in an ice bath (+ 4.0° C). 2.0 ml of an equally cooled solution of cerium are added and the samples are placed in a warm bath (40.0 ± 0.1° C). After 5, 10, 15 and 20 min, these are transferred in batches back into the ice bath (+ 4.0° C) for another period of 10 min, after which, 0.5 ml of brucin is added. The samples are then incubated for 15 min in a thermostat at 100.0° C, cooled down to room temperature and their extinction values are measured at 430 nm by means of a Zeiss spectrophotometer.

The values for the rate constant of individual concentrations of the substance may be calculated from the results obtained from the equation

$$K = \frac{2.303}{t} \log \frac{a}{a - x}$$

which is valid for reactions of the first order[1], and where a = the initial and $a - x$ = the final concentration of Ce^{IV} in the time t.

Results

Any concentration of any substance in the reacting medium, causing a change in the rate constant equivalent to $\pm$ 5 percent, was considered, in the present study, to be an interfering agent. This change corresponds to $\pm$ 0.001 μg of I^-.

The effect of various concentrations of NaCl, NaF, KH_2PO_4, $ZnSO_4$, KCl, $MgSO_4$, KBr and of $CuSO_4$ was also studied. Tables 1 and 2 list the

Table 1. *Substances with Inhibitory Effects on the Catalytic Reaction*

NaF		KH_2PO_4		KCl		$ZnSO_4$	
μg	Percent of change of „K"	mg	Percent of change of „K"	mg	Percent of change of „K"	mg	Percent of change of „K"
0	100.0	0.0	100.0	0	100.0	0.0	100.0
10	100.0	0.25	98.5	5	100.0	0.002	100.0
20	98.9	0.50	97.7	10	97.9	0.016	97.9
40	95.3	1.0	94.5	20	99.2	0.13	97.3
80	92.8	2.0	92.7	40	95.0	1.0	96.7
160	84.5	25.0	84.3	80	89.7	8.0	95.8
320	72.2	50.0	73.1	160	78.5	65.0	94.0
640	56.3	100.0	52.3	266	64.7	524.0	71.9
1280	40.8	200.0	27.5				

Table 2. *Substances Stimulating the Catalytic Effect of Iodine*

KBr		$CuSO_4$		$MgSO_4$		NaCl	
μg	Percent of change of „K"	mg	Percent of change of „K"	mg	Percent of change of „K"	mg	Percent of change of „K"
0	100.0	0.00	100.0	0	100.0	0	100.0
3	100.0	0.25	100.0	1	100.0	5	100.0
7	102.2	0.50	101.5	2	98.3	10	100.0
18	103.9	1.00	105.0	4	102.9	20	102.7
47	104.1	2.00	110.4	8	108.1	40	103.9
117	104.8	4.00	122.1	16	123.5	80	107.5
293	104.3	8.00	146.1	32	154.0	160	110.3
732	106.5	16.00	184.3	64	200.6	266	113.0

concentration of the various substances and their effect on the rate constant, expressed as percentage, and Fig. 1, 2 and 3 indicate the correlation between the value of the rate constant on various concentrations of sodium fluoride, manganous sulphate and sodium, respectively.

The substances studied may be grouped into two categories, i. e. reaction inhibiting and reaction stimulating agents. A decrease amounting to 5 percent in the rate constant corresponding to 0.001 μg of I^- was observed with more than 0.04 mg of NaF, 1.0 mg of KH_2PO_4, 40.0 mg of KCl and 65.0 mg of $ZnSO_4$ in the reagent solution. An increase of 5 per-

cent in the rate constant value was noted with more than 0.3 mg of KBr, 1.0 mg of $CuSO_4$, 4.0 mg of $MgSO_4$ and 40.0 mg of NaCl. The effect of sodium on the rate constant forms an inverse ratio and a change of

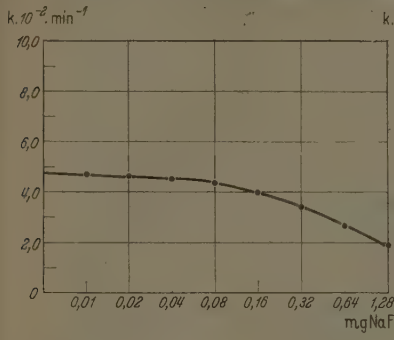


Fig. 1. Effect of NaF on the rate constant value

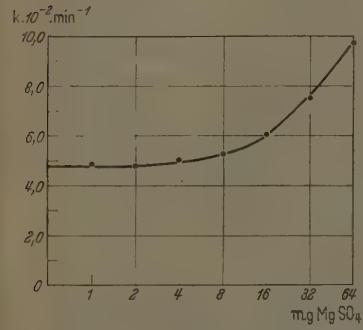


Fig. 2. Effect of $MgSO_4$ on the rate constant value

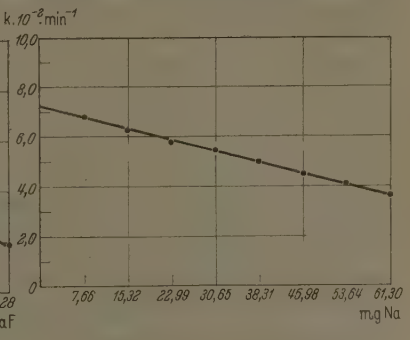


Fig. 3. Effect of Na on the rate constant value

Table 3. *Relation of Sodium and other Substances on the Catalytic Effect of Iodine*

Inhibitory Substances	Relation	Stimulating Substances	Relation
Na^+	1.00	Na^+	1.00
NaF	125.00	KBr	17.06
KH_2PO_4	5.00	$CuSO_4$	5.00
KCl	0.13	$MgSO_4$	1.25
$ZnSO_4$	0.07	NaCl	0.13

$\pm$ 5.0 mg of Na^+ in the reagent solution causes an increase or a decrease of the resulting value of iodine by 0.001 μg.

Table 3 gives the total effect of the concentrations of the substances in relation to the sodium effect, as this is the only element studied, in which the rate constant value is in a linear correlation with its concentrations.

Discussion

The present results agree with the findings of certain authors[1,3] concerning the inhibitory effect of natrium and zinc on the reaction catalyzed by iodine. Similarly, the findings of Sandell and Kolthoff[5] that bromides stimulate the reaction more than chlorides, while fluoride inhibits it, have also been confirmed.

According to literary data, the interfering concentrations of the substances studied, are far in excess of their normal values in biological

material. The concentrations referred to are those added directly to the colorimetric solution. Since our method[6,7] requires only one-third or less of the supernatant into which iodide had been extracted following the ashing of the biological material, the interfering substances would be present in this amount of the supernatant, and therefore their actual concentration in the biological material should be three times higher or more. Only water soluble substances are to be considered here, as in this method, the iodine from the ashed material is extracted by redistilled water in which carbonates of metals are not readily soluble. The interfering effect may also be avoided by estimating iodine in a smaller amount of biological material, where the concentration of the agent is not sufficient to affect the reaction. It should be pointed out here, that biological material, even from pathological states, does not contain concentrations high enough to cause interference under our optimal conditions. These facts bring out the universal character of our method and enable it to be employed for iodine assay in various biological materials.

Summary

On the basis of changes in the rate constant values in the Sandell-Kolthoff reaction, amounting to $\pm$ 5 percent, the concentrations of agents, responsible for these changes and equivalent to $\pm$ 0.001 μg of I^-, were determined. It was found that these substances, in the amounts given, stimulate the reaction, viz.: KBr 0.3 mg; $CuSO_4$ 1.0 mg; $MgSO_4$ 4.0 mg; NaCl 40.0 mg, while the following cause a lowering of the iodine value by 0.001 μg: NaF 0.04 mg; KH_2PO_4 1.0 mg; Na^+ 5 mg; KCl 40.0 mg and $ZnSO_4$ 65.0 mg.

Zusammenfassung

Es werden die Störungen bei der katalytischen Beschleunigungswirkung von Jodid auf die Reaktion zwischen Cer(IV) und Arsen(III) (nach Sandell u. Kolthoff) untersucht. Als störend wird jede Veränderung der Geschwindigkeitskonstanten um $\pm$ 5% (entsprechend $\pm$ 0,001 μg I^-) betrachtet. Mehr als 0,3 mg KBr, 1,0 mg $CuSO_4$, 4,0 mg $MgSO_4$ oder 40,0 mg NaCl verursachen eine Änderung um + 5%, während mehr als 0,04 mg NaF, 1,0 mg KH_2PO_4, 5 mg Na^+, 40,0 mg KCl oder 65,0 mg $ZnSO_4$ eine solche von — 5% verursachen.

Acknowledgements are made to Mrs. E. Štolcová for her technical assistance and to Mr. P. Tráč for preparing the English text.

References

[1] Acland, J. D.: Biochemic. J. **66**, 177 (1957); cf. Z. analyt. Chem. **160**, 215 (1958). — [2] Barker, S. B.: J. biol. Chemistry **173**, 715 (1948). — [3] Chaney, A. L.: Analyt. Chemistry **22**, 939 (1950); cf. Z. analyt. Chem. **133**, 398 (1951). — [4] Klein, E.: Biochem. Z. **326**, 9 (1954); cf. Z. analyt. Chem. **148**, 51 (1955/56). —

[5] SANDELL, E. B., and I. M. KOLTHOFF: Mikrochim. Acta (Wien) **1**, 9 (1937); cf. Z. analyt. Chem. **114**, 287 (1938). — [6] ŠTOLC, V.: Mikrochim. Acta (Wien), in press. — [7] ŠTOLC, V.: Probl. Endokrin. (Moscow), in press.

Dr. VIKTOR ŠTOLC, Institute of Endocrinology, Slovak Academy of Sciences, Bratislava, Ul. Obrancov Mieru 1/a (Czechoslovákia)

Forschungsinstitut für organische Synthesen, Pardubice-Rybitví, Tschechoslowakei

Photometrische Bestimmung kleinster Mengen von Anilin, o-Toluidin, m-Toluidin und p-Toluidin

Von
V. KRATOCHVÍL

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 28. April 1961)

Die meist angewandten Verfahren zur Bestimmung kleiner Mengen von Anilin und seinen Homologen, des o-, m- und p-Toluidins beruhen auf der Diazotierung dieser Amine und auf der Kupplung der gebildeten Diazoniumsalze z. B. mit H-Säure[3] in Hydrogencarbonatlösung, Phenyl-I-Säure in Soda[15] - oder Hydrogencarbonatlösung[9] oder mit R-Salz[7] in schwach alkalischem Medium. Zur Bestimmung kleiner Anilinmengen sind auch die Indophenolreaktion[6,14] und die Indaminreaktion[13] geeignet. RIEHL u. HAGER[16] schlugen die Farbreaktion mit Furfurol zur schnellen Bestimmung von 5—150 ppm Anilin vor. Die Lauthsche Reaktion[12] benützten JAN, KOLŠEK u. PERPAR[5] zur photometrischen Bestimmung von Anilin, Monomethyl-, Dimethyl- und Diäthylanilin. Von AFANASIEV[1] wurde zur colorimetrischen Bestimmung des Anilins, der Toluidine, sowie des p-Phenylendiamins und des p-Aminophenols die Farbreaktion dieser Amine mit Chloramin T angewendet.

Diese angeführten Methoden sind zur Bestimmung kleinster Mengen und Spuren von Anilin und den Toluidinen in der Atmosphäre wegen zu kleiner Empfindlichkeit und beschränkter Haltbarkeit der entwickelten Färbung wenig geeignet. In dieser Arbeit wird deshalb zur Kupplung der diazotierten primären aromatischen Amine als Kupplungskomponente das Hydrochlorid des N-Äthyl-1-naphthylamins vorgeschlagen. Die Kupplung wird in äthanolisch-wäßrigem Milieu nach vorheriger Beseitigung der überschüssigen salpetrigen Säure durch Amidosulfonsäure ausgeführt.

Aus der Literatur[17] ist bekannt, daß die Reaktivität der gebildeten Benzol- und Toluol-diazoniumchloride sehr gering ist. Deshalb verläuft

die Kupplung dieser Diazoniumsalze mit dem N-Äthyl-1-naphthylamin im Medium von 0,05 n HCl (p_H 1,5) sehr langsam und nicht quantitativ. In wäßrig-äthanolischer Lösung verläuft die Kupplung schneller und quantitativ. Das Äthanol wirkt hier auf zweierlei Weise: Vor allem trägt es zur vollständigen Löslichkeit aller im wäßrigen Medium nur in beschränktem Maße löslichen Komponenten bei. Ferner beeinflußt das Äthanol die Dissoziation der anwesenden Mineralsäure und setzt somit die wirksame Konzentration der Hydroxoniumionen herab, die den Verlauf der Kupplung ungünstig beeinflussen.

Die verwendete Kupplungskomponente (das Hydrochlorid des N-Äthyl-1-naphthylamins) ist den bisher vorgeschlagenen passiven Komponenten (H-Säure[3], Phenyl-I-Säure[9,15], und R-Salz[7]) aus mehreren Gründen überlegen. Die Darstellung dieser Kupplungskomponente in reiner Form ist einfach und ihre Lösung in Äthanol ist einige Wochen haltbar. Die Farbreaktionen, die auf der Bildung der im äthanolisch-wäßrigem Milieu gut löslichen Azofarbstoffe beruhen, sind empfindlicher und die entstandenen Färbungen sind 24 Std haltbar. Die Werte der Extinktionskoeffizienten und die Lagen der Absorptionsmaxima sind in beträchtlichem Maße p_H-abhängig (siehe Tab., S. 270). Diese Abhängigkeit muß bei der Anwendung der Reaktion zur photometrischen Bestimmung der angeführten primären aromatischen Amine berücksichtigt werden.

Das Verfahren wurde für die Bestimmung kleinster Mengen und Spuren von Anilin und Toluidinen in der Atmosphäre ausgearbeitet. Das Verfahren ist einfach und für Serienbestimmung geeignet. Der relative Fehler der Bestimmung beträgt etwa 1%.

Experimenteller Teil

Reagentien und Lösungen. Anilin (Th. Schuchardt), o-Toluidin (E. Merck), m-Toluidin und p-Toluidin (Spolek pro chem. a hutní výrobu, Praha) wurden durch Destillation gereinigt. Die Reinheit aller angewendeten aromatischen Amine wurde papierchromatographisch geprüft[11].

N-Äthyl-1-naphthylamin wurde durch N-Äthylieren von 1-Naphthylamin[4] mit Äthylbromid in äthanolischer Lösung dargestellt und als Hydrobromid isoliert. Die Base wurde anschließend durch überschüssiges Kaliumcarbonat freigesetzt, im Vakuum destilliert und zum Hydrochlorid umgesetzt. Smp. nach Umkristallisieren aus salzsaurer wäßriger Lösung war 195—196° C am Kofler-Block. Diese passive Komponente wurde bereits von BIRGER[2] zur Detektion der primären aromatischen Amine im papierchromatographischen Verfahren und von KRATOCHVÍL, MATRKA u. MARHOLD[11] zur photometrischen Bestimmung von Benzidin, Diphenylin, o-Benzidin, o-Tolidin und o-Dianisidin herangezogen.

Die übrigen Reagentien wurden in der Reinheit pro analysi angewendet.

1%ige Lösung von Natriumnitrit in redestilliertem Wasser; 5%ige Lösung von Amidosulfonsäure in redestilliertem Wasser; 1 n Salzsäure; der Faktor dieser Lösung wurde mit Kaliumhydrogencarbonat eingestellt; 0,1 n Salzsäure.

Die Stammlösungen von Anilin, o-, m- und p-Toluidin, die 1 mg der Base in 1 ml enthielten, wurden durch Lösen von genau abgewogenen 1,0000 g des ent-

sprechenden frisch destillierten Amins in 100 ml 1 n Salzsäure bereitet. Die erhaltene Lösung wurde verdünnt und mit redestilliertem Wasser zu 1000 ml ergänzt. Diese Stammlösungen wurden im Dunkeln höchstens 3 Monate lang aufbewahrt. Die Beständigkeit der Stammlösungen wurde mit der Bromierungsmethode nach KOLTHOFF u. FURMAN[8] kontrolliert.

Die Standardlösungen aromatischer Amine in 0,1 n Salzsäure (Konzentration 0,02 mg Base/ml) wurden durch Verdünnen der Stammlösungen mit 0,1 n Salzsäure hergestellt und im Dunkeln höchstens 48 Std lang aufbewahrt.

Die 0,5%ige Lösung des Hydrochlorids von N-Äthyl-1-naphthylamin in 96%igem Äthanol war beim Aufbewahren in einer Schliff-Reagensflasche aus dunklem Glas mehrere Wochen lang haltbar.

96%iges Äthanol, mit Benzol oder mit Toluol denaturiert.

Apparatur. Die Absorptionskurven wurden mit Hilfe des Spektrophotometers Hilger-Uvispec gemessen. Für die photometrischen Messungen wurde das Pulfrich-Photometer mit Filtern S-53 und S-55 benützt. Die Farbintensität wurde gegen 80%iges Äthanol in 10- oder 5 mm-Küvetten gemessen.

Standardverfahren. Für die Bestimmung des aromatischen Amins wurden 5 ml der Vorratslösung in 0,1 n Salzsäure (die Lösung soll 0,005—0,10 mg Anilin, m- und p-Toluidin bzw. 0,01—0,20 mg o-Toluidin enthalten) im 50 ml-Meßkolben mit einer genau abgemessenen Menge von n Salzsäure zum Erreichen des für die Diazotierung und die Kupplung optimalen Säuregrades versetzt. Die Menge dieses Zusatzes beträgt 2,0 ml für Anilin, 1 ml für p-Toluidin und 0,5 ml für o- und m-Toluidin. Nach Abkühlen der Lösung auf 0—5° C im Eisbad wird 1 ml 1%iger Natriumnitritlösung hinzugefügt, der Meßkolben verschlossen, es wird gut durchgerührt und weiter gekühlt. Nach 5—10 min wird der Kolben aus dem Eisbad herausgenommen, 1 ml 5%iger Lösung von Amidosulfonsäure hinzugefügt und durch 2—3 min dauerndes Rühren (bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung) die überschüssige salpetrige Säure beseitigt. Unmittelbar darauf wird 1 ml der Lösung der passiven Komponente in Äthanol zugesetzt, mit Äthanol bis zur Marke aufgefüllt und durchgerührt. Die Intensität der gebildeten Färbung wird gegen 80%iges Äthanol gemessen. Die Blindprobe mit 5 ml 0,1 n Salzsäure wird auf dieselbe Weise behandelt und ihre Extinktion, die praktisch gleich Null ist, wird von den ermittelten Extinktionswerten der Probelösungen abgezogen.

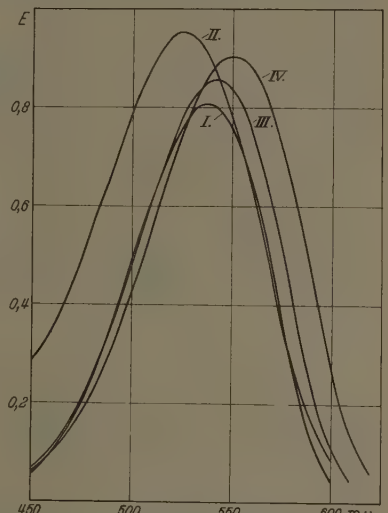


Abb. 1. Absorptionsspektren einzelner Azofarbstoffe in äthanolisch-wäßrigen Lösungen bei optimalem p_H-Wert. Kupplungskomponente ist das Hydrochlorid des N-Äthyl-1-naphthylamins. Kurve *I:* Farbstoff aus Anilin; p_H 1,7; λmax 537,5 mμ; 0,0016 mg Base/ml. Kurve *II:* Farbstoff aus o-Toluidin; p_H 2,0; λmax 525 mμ; 0,004 mg Base/ml. Kurve *III:* Farbstoff aus m-Toluidin; p_H 2,0; λmax 542,5 mμ; 0,002 mg Base/ml. Kurve *IV:* Farbstoff aus p-Toluidin, p_H 1,9; λmax 550 mμ; 0,002 mg Base/ml

Einfluß des p_H-Wertes. Zur Feststellung des Einflusses der p_H-Werte der Lösungen auf die Extinktion und die Lagen der Maxima der Absorptionsspektren der betreffenden Lösungen wurden für jeden p_H-Wert (1,4; 1,7; 1,9; 2,0; 2,2) die Absorptionskurven der einzelnen Lösungen gegen 80%iges Äthanol als Blindlösung in 10 mm-Küvetten gemessen. Die wäßrig-äthanolischen Lösungen der Azofarbstoffe wurden folgendermaßen dargestellt: In fünf 50 ml-Meßkolben wurden je 5 ml der Standardlösungen des aromatischen Amins in 0,1 n Salzsäure mit der entsprechenden Menge 1 n Salzsäure (4; 2; 1; 0,5; 0 ml) versetzt und gemäß der im Abschnitt „Standardverfahren" angeführten Vorschrift weiterbehandelt. Die p_H-Messungen wurden mit einer im p_H-Bereich 1—8 geeichten Jenaer niederohmigen Glaselektrode mit Hilfe des Kompensations-p_H-Meters Pehavi (Hardtmann und Braun) durchgeführt. Die Absorptionsspektren der einzelnen Lösungen der Azofarbstoffe wurden mit Hilfe des Spektrophotometers Hilger-Uvispec gegen 80%iges Äthanol in 10 mm-Küvetten im sichtbaren Wellenlängenbereich gemessen.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle angeführt. Die Absorptionsspektren von Lösungen einzelner Azofarbstoffe, die durch Kupplung des diazo-

Tabelle. *Abhängigkeit der Extinktionskoeffizienten und der Lagen der Absorptionsmaxima der Azofarbstoffe (in mμ) vom p_H-Wert der Lösungen*
Kupplungskomponente ist das Hydrochlorid des N-Äthyl-1-naphthylamins

Base	p_H									
	1,4		1,7		1,9		2,0		2,2	
	$a \cdot 10^3$	λmax	$a \cdot 10^3$	λmax	$a \cdot 10^3$	λmax	$a \cdot 10^3$	λmax	$a \cdot 10^3$	λmax
Anilin	64,31	537,5	64,79	537,5	64,63	537,5	63,91	537,5	62,38	537,5
o-Toluidin	12,86	530	20,20	530	24,38	525	25,56	525	23,85	522,5
m-Toluidin	38,36	540	43,61	540	45,54	542,5	45,81	542,5	45,11	542,5
p-Toluidin	46,67	550	47,79	550	48,49	550	48,22	550	46,99	550

Der Extinktionskoeffizient wurde aus der Beziehung: $a = \frac{E}{c \cdot e}$ errechnet; es bedeuten: E Extinktion, c mol. Konzentration und e Länge der Küvette in Zentimetern.

tierten Amins mit dem Hydrochlorid des N-Äthyl-1-naphthylamins im wäßrig-äthanolischen Medium bei dem optimalen p_H-Wert hergestellt wurden, sind in Abb. 1 dargestellt.

Beständigkeit der Färbungen:

Die Beständigkeit der Färbungen einzelner Azofarbstoffe wurde in gewissen Zeitabschnitten während 6 Std verfolgt. Im Falle der durch Kupplung bei optimalem p_H hergestellten Lösungen der Azofarbstoffe aus Anilin, m-Toluidin und p-Toluidin wurde festgestellt, daß zum Entwickeln einer beständigen Endfärbung 60 min benötigt werden. Die Kupplung von o-Toluidin verläuft langsamer und die Endfärbung ist erst nach 2 Std meßbar. Die entwickelten Farbstoffe sind nach Erreichen der Endfärbung 24 Std beständig.

Eichkurven. Die Eichkurven wurden für Konzentrationen von 0,005—0,10 mg Anilin, m-Toluidin, p-Toluidinbase bzw. 0,01—0,20 mg o-Toluidinbase in 50 ml

auf nachfolgende Weise bestimmt: In 50 ml-Meßkolben wurden verschiedene Mengen der Standardlösungen aromatischer Amine in 0,1 n Salzsäure abgemessen, mit 0,1 n Salzsäure auf 5,0 ml verdünnt, mit einer genau abgemessenen Menge von 1 n Salzsäure (2,0 ml für Anilin, 1,0 ml für p-Toluidin, 0,5 ml für o-Toluidin und m-Toluidin) versetzt und weiter wie im Abschnitt „Standardverfahren" behandelt.

Der Verlauf der Eichkurven ist im ganzen Bereich der gewählten Konzentrationen linear und völlig reproduzierbar (siehe Abb. 2 und 3).

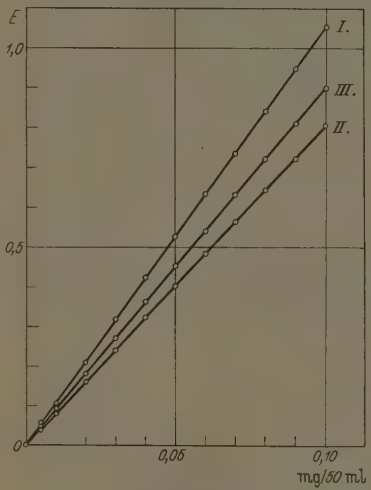


Abb. 2

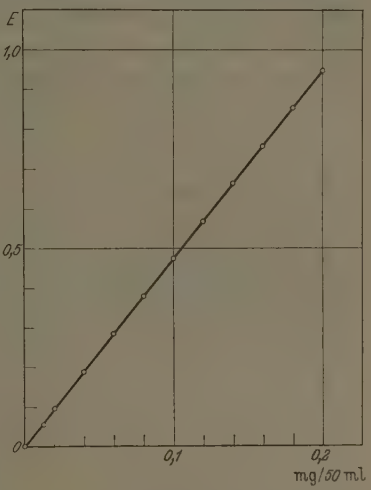


Abb. 3

Abb. 2. Eichkurven zur Bestimmung von Anilin (*I*), m-Toluidin (*II*) und p-Toluidin (*III*). Gemessen mit Filter S-55 gegen 80%iges Äthanol als Blindlösung

Abb. 3. Eichkurve für die o-Toluidinbestimmung. Gemessen mit Filter S-53 gegen 80%iges Äthanol als Blindlösung

Zusammenfassung

Ein Verfahren zur Bestimmung kleinster Mengen von Anilin und o-, m-, p-Toluidin wurde ausgearbeitet. Das Prinzip der Methode beruht auf der Diazotierung der aromatischen Amine und Kupplung der entstandenen Diazoniumsalze mit dem Hydrochlorid des N-Äthyl-1-naphthylamins in wäßrig-äthanolischer Lösung unter Bildung der entsprechenden Azofarbstoffe. Der Kupplungsverlauf wurde eingehend untersucht und es wurden optimale Bedingungen für die quantitative Bildung der Azofarbstoffe festgesetzt. Die Werte der Extinktionen und die Lagen der Maxima sind in beträchtlichem Maße p_H-abhängig. Diese Abhängigkeit muß bei der Anwendung der Reaktion zur photometrischen Bestimmung der angeführten aromatischen Amine beachtet werden. Das Verfahren ist einfach und für Serienbestimmungen geeignet. Der relative Fehler der Bestimmung beträgt etwa 1%.

Herrn C. Sc. Dipl. Ing. M. Matrka danke ich für wertvolle Ratschläge und Interesse an dieser Arbeit, Herrn V. Komínek für die sorgfältige Durchführung der spektralphotometrischen Messungen.

Literatur

[1] Afanasiev, B. N., u. A. I. Kruževnikova: Ž. anal. Chim. **12**, 143 (1957); vgl. diese Z. **158**, 443 (1957). — [2] Birger, E.: Acta chem. Scand. **2**, 383 (1948). — [3] Elkins, H. B.: The Chemistry of Industrial Toxicology, New York 1950, S. 277. — [4] Hickenbotton, W. J.: Reactions of Organic Compounds, Longmans et Green, London 1945, S. 268. — [5] Jan, J., J. Kolšek u. M. Perpar: diese Z. **153**, 4 (1956). — [6] Jefremenko, T. I.: Analyst **65**, 162 (1940); Chem. Zbl. **1940**, I, 3300. — [7] Keşy, I.: Medycyna Pracy **5**, 253 (1954). — [8] Kolthoff, I. M., u. N. H. Furman: Volumetric Analysis, New York 1929. — [9] Kratochvíl, V., u. L. Holická: Pracovní lékařství **6**, 156 (1954). — [10] Kratochvíl, V., M. Matrka u. J. Marhold: Collect. czechoslov. chem. Commun. **25**, 101 (1960); vgl. diese Z. **179**, 305 (1961). — [11] Latinák, J.: Chem. Listy **51**, 1493 (1957); vgl. diese Z. **163**, 41 (1958). — [12] Lauth: C. R. Acad. Sci. (Paris) **111**, 975 (1890). — [13] Merz, K. W., u. A. Kammerer: Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **286**, 198 (1953); vgl. diese Z. **146**, 198 (1955). — [14] Micheel, F., u. J. Schierholt: Chem. Ber. **85**, 1089 (1952); vgl. diese Z. **140**, 69 (1953). — [15] Pletscher, A.: Z. Unfallmedizin u. Berufskrankheiten **44**, 190 (1951). — [16] Riehl, W. A., u. K F. Hager: Analyt. Chemistry **27**, 1768 (1955); vgl. diese Z. **154**, 188 (1957). — [17] Venkataraman, K.: The Chemistry of Synthetic Dyes, Vol. I., S. 414, Academic Press, inc., New York 1952.

Dipl.-Ing. V. Kratochvíl, Hradec Králové-Plotiště, Na důchodě 376 (Tschechoslowakei)

Vereinigte Heil- und Nährmittelwerke, Budapest (Ungarn)

Bestimmung des tatsächlichen Säurechloridgehalts von Benzoylchlorid und Palmitoylchlorid

Von

Cs. Ömböly und E. Derzsi

(Eingegangen am 10. Mai 1961)

Benzoylchlorid und Palmitoylchlorid sind wichtige Grundsubstanzen der pharmazeutischen Industrie.

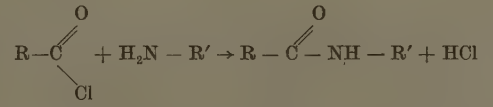
Bekanntlich sind die Säurechloride infolge ihrer hohen Reaktivität sehr zersetzlich. Sie reagieren leicht mit Wasser, selbst mit der Luftfeuchtigkeit, unter Bildung von Salzsäure und der entsprechenden Carbonsäure. Bei unrichtiger Lagerung enthalten die Säurechloride daher immer geringe Mengen freier Carbonsäure und Salzsäure.

Die in der Literatur zur Bestimmung des Säurechloridgehalts beschriebenen Methoden[3–5] sind ziemlich umständlich. Ein auch in der Praxis bewährtes Verfahren rührt von Schulek u. Burger[1] her. Das Prinzip dieser Methode besteht darin, daß man die Säurechloride mit

absolutem Alkohol umsetzt und den im Laufe der Reaktion gebildeten, mit der tatsächlich vorhandenen Säurechloridmenge äquivalenten Ester durch Verseifung bestimmt. In der gleichen Lösung können auch die Zersetzungsprodukte bestimmt werden.

Im folgenden soll gezeigt werden, daß der tatsächliche Säurechloridgehalt von Benzoylchlorid und Palmitoylchlorid auch auf folgender Grundlage ermittelt werden kann:

Man behandelt die Probe in wasserfreiem Medium mit einer bekannten überschüssigen Menge eines primären oder sekundären Amins. Dabei acylieren die Säurechloride das Amin und als Reaktionsprodukte entstehen N-substituierte Säureamide und Salzsäure.



Zur Bindung der Salzsäure wird Quecksilber(II)-acetat verwendet, dadurch wird erreicht, daß sich die Umsetzung quantitativ vollzieht. Die aus einer etwaigen früheren Zersetzung stammende freie Carbonsäure nimmt an dem Acylierungsprozeß nicht teil. Der Überschuß des aromatischen primären oder sekundären Amins kann durch Titration mit Perchlorsäure bestimmt werden.

Bei Ausarbeitung der Methode verwendeten wir als Amine Anilin und Morpholin. Das Anilin erwies sich aber als ungeeignet, weil es während der Lagerung rasch dunkel wird und dadurch die Indikation stört. Ein scharfer Indicatorumschlag kann nur bei Anwendung von frisch destilliertem Anilin beobachtet werden. Die Morpholinbase ist demgegenüber an der Luft, an Licht und gegenüber Säuren beständig, daher gut brauchbar.

Um über die Wirkung des Lösungsmittels orientiert zu sein, brachten wir die Säurechloride in Gegenwart von eisessigsaurer Quecksilber(II)-acetatlösung mit in Eisessig, Chloroform und schließlich in Tetrachlorkohlenstoff gelöstem Morpholin in Reaktion. Nach dem Vermischen der Flüssigkeiten wurde die überschüssige Morpholinbase sofort zurücktitriert. Beim Palmitoylchlorid spielte sich die Säureamidbildung in Eisessig zu 30%, in Chloroform sowie in Tetrachlorkohlenstoff zu 80% ab. Bei der Herstellung der Morpholinlösung in Tetrachlorkohlenstoff setzten wir der Lösung auch etwas Eisessig zu, um die beim Vermischen des Morpholins mit CCl_4 auftretende Opalescenz zum Verschwinden zu bringen. Die Opalescenz wird durch den Wassergehalt der Morpholinbase verursacht. Für die weiteren Untersuchungen wurde nur die Morpholinlösung in Tetrachlorkohlenstoff verwendet.

Die Titrationen erfolgten mit Perchlorsäurelösung in Eisessig[2]. Als Indicator diente Tropäolin 00, das eine schärfere Endpunktanzeige

ermöglicht als das gewöhnlich verwendete Kristallviolett. Die Titrationsergebnisse werden durch die etwa 0,5% betragenden Wassergehalte der Morpholinlösung und der eisessigsauren Quecksilber(II)-acetatlösung nicht beeinflußt.

Kurzkettige Säurechloride, wie Acetylchlorid, Chloracetylchlorid und ebenso auch Essigsäureanhydrid können mit dieser Methode nicht bestimmt werden, da die Reaktion weiter läuft und man von den tatsächlichen abweichende, um etwa 5—10% zu hohe Säurechloridwerte erhält.

Arbeitsvorschrift

Reagentien. Morpholinlösung in Tetrachlorkohlenstoff: 1,6 ml 99—100%ige Morpholinbase werden mit 50 ml CCl_4 und 10 ml Eisessig vermischt und mit CCl_4 auf 100 ml aufgefüllt.

Weitere Reagentien sind 5%ige Quecksilber(II)-acetatlösung in Eisessig, 0,1 n eisessigsaure Perchlorsäurelösung und 0,1%ige eisessigsaure Tropäolin 00-Lösung.

Bestimmung. In einen 100 ml fassenden trockenen Erlenmeyer-Schliffkolben werden genau 10 ml Morpholinlösung (in CCl_4) und 5 ml 5%ige Quecksilber(II)-acetatlösung pipettiert. Das Gewicht des Kolbens wird auf einer analytischen Waage bestimmt, dann wird eine etwa 10 ml 0,1 n Perchlorsäure-Meßlösung äquivalente Menge des Säurechlorids analytisch genau in den Kolben eingewogen. Man erwärmt das Reaktionsgemisch in Gegenwart einiger Glasperlen zum Sieden, kühlt dann ab, versetzt mit 5 Tropfen 0,1%iger eisessigsaurer Tropäolin 00-Indicatorlösung und titriert mit 0,1 n Perchlorsäure bis zum Farbumschlag auf Blassrot. Parallel wird eine Blindprobe durchgeführt.

1 ml 0,1 n Perchlorsäurelösung entspricht 14,0574 mg Benzoylchlorid, bzw. 27,486 mg Palmitoylchlorid.

Mit der beschriebenen Methode erhielten wir die in der Tabelle zusammengestellten Ergebnisse.

Tabelle

Einwaage g	0,1 n $HClO_4$-Verbrauch ml	Gehalt %	Durchschnitt %	Mittelwert nach[1] %	Abweichung %
	Benzoylchlorid				
0,1330	9,46	99,99			
0,1699	12,08	99,95			
0,1593	11,31	99,80			
0,1288	9,11	99,59	99,74	99,84	—0,10
0,1530	10,81	99,31			
0,1466	10,43	100,00			
0,1528	10,83	99,64			
0,1554	11,02	99,69			
	Palmitoylchlorid				
0,2978	10,84	100,05			
0,3055	11,08	99,69			
0,3263	11,85	99,82			
0,3342	12,12	99,69	99,73	99,55	+0,18
0,2719	9,86	99,86			
0,2821	10,22	99,76			
0,2899	10,48	99,55			
0,2742	9,91	99,52			

Zusammenfassung

Zur Bestimmung des Säurechloridgehalts von Benzoyl- und Palmitoylchlorid wird ein Verfahren beschrieben, bei dem die zu untersuchende Probe in Gegenwart von eisessigsaurer Quecksilber(II)-acetatlösung mit einer Lösung von Morpholin in Tetrachlorkohlenstoff umgesetzt wird. Das Säurechlorid reagiert mit dem Morpholin unter Säureamidbildung. Der Überschuß der Morpholinbase wird mit $HClO_4$ in Gegenwart von Tropäolin 00 als Indicator zurücktitriert. Parallel wird eine Blindprobe durchgeführt. Säurechloride mit kürzeren Kohlenstoffketten lassen sich mit dieser Methode nicht bestimmen.

Literatur

[1] Burger, K., u. E. Schulek: Talanta (London) **4**, 120 (1960); vgl. diese Z. **179**, 132 (1961). — [2] Gyenes, I.: Magyar Kémikusok Lapja **10**, 12 (1955). — [3] Mitchell, J., u. D. M. Smith: Aquametry, p. 361. Intersci. Publ., New York 1948. — [4] Saville, B.: Analyst **82**, 269 (1957); vgl. diese Z. **160**, 307 (1958). — [5] Siggia, S.: Quantitative Organic Analysis via Functional Groups, p. 55. John Wiley, New York 1954.

Csaba Ömböly, Budapest X, Kerezituri ut. 30—38 (Ungarn)

Potentiometrische Titrationen: Ein Abschluß

Von

F. L. Hahn

(Eingegangen am 15. Mai 1961)

I. Bestimmung des Endpunktes, ohne ihn zu durchschreiten

„Es ist sinnwidrig, über den ganzen Verlauf einer Titration zahlreiche Potentialmessungen vorzunehmen und dann zur Festlegung des Endpunktes *allein* die Tatsache zu benutzen, daß zwischen 2 gegebenen Volumenwerten die größte aller gemessenen Potentialänderungen auftrat. Es ist nicht einmal bewiesen, daß *immer* der Äquivalenzpunkt zwischen diesen Volumenwerten liegen muß." Das waren die Gedanken, die mich vor etwas über 35 Jahren veranlaßt haben, die Endpunktsbestimmung in potentiometrischen Titrierungen zu studieren.

In den ersten beiden Arbeiten[7,8] hatte ich mathematische Hilfe (Frommer); wir konnten zeigen: In „symmetrischen" Titrationen liegt der Äquivalenzpunkt tatsächlich im Maßteil der größten Potentialänderung und man kann ihn durch Interpolation genau festlegen; für „unsymmetrische" trifft das Gegenteil zu.

Die für große Maßteile zur graphischen Interpolation erforderliche Kurve und die für kleinere Maßteile nötigen Kurvenscharen sind in diesen Arbeiten gegeben; in größerer Auftragung mit den entsprechenden Unterteilungen habe ich diese Tafeln seitdem benutzt und Kollegen zugänglich gemacht; es konnte z. B. die katalytische Zersetzung von DDT durch Baumaterialien an der Messung von weniger als 1 mg Cl^- studiert werden, eine für die Malariabekämpfung in den Tropen wichtige Aufgabe.

Ist die Potentialänderung über den Umschlag hinweg nur gering, dann ist das Umschlagspotential ohne weiteres bekannt; für große Änderungen wurde eine Kurve zur graphischen Interpolation gegeben[4].

Mit einer starken, durch die Zeitereignisse verursachten Verzögerung wurde die graphische durch eine sehr genaue rechnerische Interpolation ersetzt[2,5a], die immer dort anwendbar ist, *wo bei merklichen Überschüssen an jedem der Reaktoren ein sicher bekanntes und einwandfrei reversibles Gleichgewicht das Elektrodenpotential bestimmt*; diese Bedingung ist aber bei vielen, üblichen oder erwünschten Verfahren nicht erfüllt.

Löst man eine schwache, schwer lösliche Säure in einer bekannten Menge an Natronlauge und titriert man den Überschuß zurück, so wird sicher nach dem Endpunkt freie Säure ausfallen, oft genug schon vor ihm. — Titriert man Bromid neben Chlorid (Jodid neben Bromid oder Chlorid), dann fällt das leichter lösliche Halogenid mit aus, bevor die Fällung des ersten beendet ist. — Zwischen Tetrathionat und Thiosulfat besteht kein definiertes Redoxgleichgewicht; außerdem ist merkliches Übertitrieren unzulässig, sobald die Lösung stark sauer ist, also vor allem in Arsenatbestimmungen; aber selbst die für Chromat nötige Säurekonzentration erlaubt wohl noch ein sicheres Erkennen des Umschlags, nicht aber einwandfreie Potentialmessungen merklich nach dem Umschlag.

Das im folgenden beschriebene Verfahren bestimmt den Endpunkt aus einer Reihe von Potentialmessungen, die alle vor ihm liegen und sich ihm nicht einmal stark nähern; es ist sogar eine seiner Voraussetzungen, daß selbst an dem Maßpunkt, der dem Endpunkt zunächst liegt, noch ein beträchtlicher Überschuß an dem titrierten Stoff vorhanden sein muß, so groß, daß neben ihm die Menge, die etwa noch aus der unvollständigen Umsetzung hinzukäme, völlig vernachlässigt werden darf.

In Fällen wie den vorstehend geschilderten wird dadurch eine außerordentlich genaue Bestimmung des Endpunktes ermöglicht; dort aber, wo man den Endpunkt auch durchschreiten und seine Lage aus der relativen Größe von Potentialschritten vor- und nachher ermitteln kann (Interpolation), bekommt man durch die Extrapolation noch wertvolle Kontrollbestimmungen.

Ausgangspunkte sind die Vermutung[7], es dürfte zweckmäßiger sein, nicht *mit* immer gleichen Reagenszusätzen sondern *auf* immer gleiche (nahezu gleiche genügt) Potentialänderungen zu titrieren, und eine Arbeit von Gran[2]; sie haben zu folgender Arbeitsvorschrift geführt (Hinweise auf später folgende Erklärungen sind in Klammern gesetzt).

Das Volumen der Anfangslösung sei groß und gemessen (a). Man setzt Reagens zu, bis die angestrebte Potentialänderung eingetreten ist

(b) und liest Volumen und Potential genau ab. Wenn der Reagenszusatz zur Erreichung des konstanten ΔE so klein wird, daß weitere Verkleinerung untunlich erscheint, bricht man die Messung ab, falls Übertitrieren unzulässig ist; andernfalls kann man nun mit immer gleichen Zusätzen über das Maximum der Potentialänderung hinweggehen und in genügender Entfernung von ihm wieder mit jetzt steigenden Reagenszusätzen auf gleiche Potentialänderungen weitertitrieren.

Begründungen. a) Das Gesamtvolumen muß so groß sein, daß seine Änderung durch einen einzelnen Reagenszusatz vernachlässigt werden darf; es muß soweit bekannt sein, daß seine Zunahme vom Beginn bis zum Schluß der Bestimmung berücksichtigt werden kann. — Daß sich die Ionenstärke und der Gehalt an „Hilfsstoffen" während der Titration nicht merklich ändern darf und wie dies erreicht werden kann, dürfte als selbstverständlich gelten. — b) Unabhängig von der vorhandenen Stoffmenge bestimmt die Größe der vorgegebenen Potentialänderung die Anzahl der für die Endpunktserrechnung brauchbaren Intervalle; zu 95—98% vom theoretischen Reagensverbrauch kommt man bei $\Delta pC = 0{,}2$ mit 7 und bei $\Delta pC = 0{,}15$ mit 11 Zusätzen. Es hängt also von der Meßgenauigkeit und von der angestrebten Endpunktsgenauigkeit ab, wie man das konstante ΔE wählen wird; das folgende Zahlenbeispiel zeigt, daß für die technisch üblichen Bedingungen $\Delta pC = 0{,}2$ ein sehr brauchbarer Wert ist. — Abweichungen der tatsächlich eingetretenen Potentialänderungen vom Normalwert müssen abgeglichen werden; sind sie nicht unnötig groß, so ist das einfach durchführbar; siehe das Zahlenbeispiel, Tab. 1.

Tabelle 1. *Berechneter Potentialgang für ein Äquivalenzvolumen von $x = 9{,}223$ ml, ein Anfangsvolumen der titrierten Lösung von $V_i = 60$ ml und Potentiale im pC-Maß; $\Delta E = 100\ \Delta pC$*

Die Zahlen gelten für die Titration einer starken Säure oder Base oder eine Silberhalogenidfällung bei beliebiger Konzentration des Reagenses, herab bis etwa 10^{-1} n in der AgCl-Fällung, 10^{-3} für die Säuretitration und 10^{-4} für AgJ

$V = V_i + v$	(2) $100\ \Delta v$	(3)	(4) P_a	(5) P	Q_1	Q_2	Q_3	Q_4
60,0	ΔE							
63,2	21	320	24,11	24,41	13,71	9,20	5,55	3,67
65,2	19	200	16,14	15,04	8,77	6,02	3,62	2,40
66,7	21	150	10,71	10,84	5,97	4,01	2,46	1,64
67,6	20	80	6,66	6,66	3,70	2,51	1,51	1,00
68,20	20	60	4,40	4,40	2,42	1,66	1,00	
68,55	19	35	2,69	2,56	1,46	1,00		
68,80	20	25	1,82	1,82	1,00			

Die 3 ersten Spalten geben die „gemessenen", hier also nach dem angenommenen Endwert und Gesamtvolumen errechneten Werte; die nächste, P_a gibt „angenäherte Pufferungen auf konstantes Gesamtvolumen berechnet", das ist $100\ \Delta v$:

$V \cdot \Delta pC$. Diese Werte würden geradlinig mit $x-v$ gegen Null gehen, wenn Differenzenquotienten Differentiale wären, was sie bekanntlich nicht sind, obwohl es immer wieder vergessen wird.

Nun ist es mit der kürzlich von mir abgeleiteten Formel leicht, die Potentialänderung *über* ein gegebenes Volumenintervall sowie den Differentialquotienten dv/dE *an einem bestimmten Punkte* des Intervalles zu errechnen (am einfachsten: dem Grenzvolumen, das zunächst dem Endpunkt liegt), und diese Rechnung ergibt:

1. Der Quotient aus $\Delta E/\Delta v$ und dE/dv hängt nur von der Größe von ΔE ab, gleichgültig an welcher Stelle der Titration gemessen wird. Sind alle Potentialänderungen untereinander gleich, dann geht also auch $\Delta v/\Delta E$ mit abnehmendem Reaktorüberschuß geradlinig gegen Null.

2. Mäßige Schwankungen in der Größe von ΔE können leicht ausgeglichen werden; die erforderlichen Korrekturfaktoren gibt Tab. 2. Damit wird die Messung sehr vereinfacht.

Tabelle 2. *Verwandlung von angenäherten, gemessenen Pufferungen in Werte, die dem Reaktorüberschuß (x—v) am Endpunkt des Maßteils nächst dem Umschlag streng proportional sind*

Sollwert von ΔE, für den also keine Korrektur nötig ist: 0,20 im pC

Gemessene ΔpC-Werte							
0,16	0,17	0,18	0,19	0,21	0,22	0,23	0,24
1,052	1,039	1,024	1,013	0,988	0,975	0,964	0,951

sind dann die Faktoren, mit denen die P_a-Werte (Tab. 1) multipliziert werden müssen, um sie in P-Werte zu überführen.

Die so erhaltenen Werte sind in der 5. Spalte, P, gegeben; es sind die theoretisch definierten Pufferungen: dv/dE, multipliziert mit einem konstanten Faktor (den wir nicht zu kennen brauchen). — In den letzten 4 Spalten sind nun Quotienten gegen den letzten, vorletzten, dritt- und viertletzten Pufferungswert der Spalte 5 gebildet. Bezeichnet man mit v' das am Ende von jeder dieser „Reihen" zugesetzte Reagensvolumen (also: 1. Spalte: $V - 60$) und setzt man für v und Q der Reihe nach die anderen Wertepaare, so findet man aus

$$x = \frac{Qv' - v}{Q - 1} \tag{1}$$

$6 + 5 + 4 + 3$ Werte für x.

Meßfehler gleichen sich innerhalb jeder Reihe weitgehend aus, weil ja unter den ΔE- und Δv-Werten notwendig zu hoch und zu niedrig gemessene abwechseln müssen. Der Mittelwert jeder Reihe dagegen enthält einen Fehler, der durch den Meßfehler des letzten Wertes der Reihe bestimmt wird und (bei gleichen Meßfehlern) um so größer wird, je weiter dieser letzte Punkt der Reihe von Null entfernt ist. Während es

also bei den bisher normalen Meßgenauigkeiten unnötig erscheint, den Einzelwerten verschiedenes „Gewicht" in der Mittelbildung beizulegen (soll es geschehen so ist das Gewicht jeweils $Q-1$), ist dies zur Mittelbildung aus den Endwerten der Reihen immer erforderlich.

Tab. 3 zeigt diese Rechnungen; ihr Ergebnis 9.221 ml stimmt ausgezeichnet mit dem theoretischen Wert 9,223 ml überein, obwohl die Volumenwerte der Tab. 1 absichtlich auf 0 oder 5 in der 2. Dezimale gekürzt wurden, um beträchtliche „Meßfehler" einzuführen.

Wie hervorragend die Genauigkeit der „*Endpunktsbestimmung durch rechnerische Extrapolation auf den Nullwert der Pufferung*" ist, zeigt die Auswertung einer tatsächlichen Messung, deren Zahlenwerte mir freundlicher Weise von den Kollegen Gran u. Sillén (beide: Stockholm) übermittelt wurden. Titriert wurde Salzsäure mit Natronlauge an der Wasserstoffelektrode; die Reagenszusätze sind mit Wägebüretten auf 0,001 ml, die Potentiale auf 0,01 mVolt gemessen. Es wurde nicht auf immer gleiche

Tabelle 3. *Einzelwerte, Reihenmittel und Gesamtmittel der Dezimalen von x nach Tab. 1 mit Gl. (1)*

260	203	297	247
260	209	355	282
258	132	258	016
150	105	431	545:3 = 182
258	045	1341:4 = 335	
270	694:5 = 139		
1456:6 = 243			

Gewichte der Reihen	Reihenmittel
(6:1,82 = 3,297) multipliziert mit	243 = 801,1
(5:2,56 = 1,953)	139 = 271,5
(4:4,40 = 0,909)	335 = 304,5
(3:6,66 = 0,451)	182 = 82,0
Summen: 6,610	1459,1

1459,1 : 6,610 = 221

Gefunden: $x = 9{,}221$ statt 9,223

ΔE-Werte sondern mit völlig willkürlichen Reagenszusätzen von etwa 0,45 bis über 0,9 ml titriert, um jede Selbsttäuschung des Beobachters auszuschließen, was etwas mehr Rechenarbeit beim Auswerten bedeutete aber nichts am Prinzip ändert (deshalb hatte ich die Anregung, auf immer gleiche ΔE-Werte zu titrieren, noch nicht übermittelt). Das Ergebnis ist: 11,616 $\pm$ 0,025 ml in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem von Herrn Gran nach seinen beiden Verfahren[2,3] graphisch gefundenen Wert von 11,60.

Eine Überschlagsrechnung zeigt, daß man bei derartiger Meßgenauigkeit gut auf konstante Potentialschritte von je 0,5 (im p_H) titrieren kann;

man wird dann das Äquivalenzvolumen mit nur 4 Zusätzen (99% weggetitriert) oder 5 (99,6%), also weniger Meß- und Rechenarbeit, immer noch den Endwert auf etwa 0,1% genau finden.

Je größer die Maßteile, desto kleiner ist bei gegebener Meßgenauigkeit der prozentuale Fehler in Δv und ΔE, andererseits aber steigt damit die Größe des Gebietes, über das interpoliert oder aus dem extrapoliert wird. Bei gegebener Größe der möglichen Maßpunktsfehler muß daher eine bestimmte Größe der Reagenszusätze zum geringstmöglichen Endpunktsfehler führen. Für die Interpolation habe ich die Frage nach dem günstigsten Reagenszusatz vor langem (sogar ohne mathematische Hilfe) beantworten können[6]; hier ist es mir nicht möglich.

Bestimmt nicht das Gesamtvolumen sondern das vorhandene Reaktionsprodukt im Verhältnis zum Reaktorüberschuß das Potential, so muß zur Durchführung der Rechnung die anfangs vorhandene Menge an Reaktionsprodukt groß und ungefähr bekannt sein; zur Bestimmung von Hypochlorit, Chromat, Arsenat usw. wird man daher nicht „2—3 g reinstes Kaliumjodid" sondern etwa 50 ml reinster 0,5 n Lösung anwenden. — Zur Bestimmung schwacher Säuren (Basen) gibt es nun folgenden Weg: Man titriert in gewohnter Weise mit Säure (Lauge) über den Endpunkt hinweg, setzt einen geeigneten Überschuß an Reagens zu und titriert diesen mit Lauge (Säure) zurück; das gibt einen zweiten Analysenwert, der mindestens so genau sein kann wie der erste (hier kommt ja das bekannte Gesamtvolumen in die Rechnung), selbstverständlich, *wenn beide verwendeten Lösungen sehr genau bekannt sind.*

Die Gransche Endpunktsbestimmung durch *graphische* Extrapolation hat sich seit über 10 Jahren bewährt; die hier dargelegte Rechenmöglichkeit vermeidet die Beschränkung, die das Dilemma jeder graphischen Auftragung bildet: Wenig Punkte und damit nicht voller Fehlerausgleich oder viel Punkte und damit, wenn man nicht sehr große Blätter verwendet, geringe Ablesegenauigkeit.

Der Zeitbedarf für die Messung ist kleiner, die Rechenarbeit aber beträchtlich größer als bei der gewohnten Arbeitsweise; bis eine mechanische Rechenhilfe sie automatisch durchführt (und wohl noch länger), wird daher, wo sie möglich ist, die Endpunktsbestimmung „aus dem Potentialsprung am Äquivalenzpunkt" nichts an ihrer Bedeutung verlieren. Deswegen sei ein Versehen richtig gestellt, das Müller[10] unterlaufen ist und das Kolthoff[9] übernommen hat: Beide bezeichnen mit „Sprung" (bzw. jump oder break) einerseits die Differenz zwischen den Normalpotentialen der beiden, an der Titration beteiligten reversiblen Systeme (E.M., S. 56 und in den Kapitelüberschriften; K. u. F., vielfach, z. B. S. 48); es wird ausdrücklich betont, daß diese Größe *nur* durch die Titrations*art*, *nicht* aber durch die *Bedingungen* des Einzelversuches gegeben ist. Der gleiche Ausdruck wird aber auch für den Potentialschritt gebraucht, der mit Sicherheit als größter erkannt werden kann (E. M., S. 159: „es entsteht ein guter Sprung"; K. u. F., S. 13, wo ausdrücklich die Abhängigkeit des „jump" von den Versuchsbedingungen betont wird). Nun ist Sprung oder jump gerade für diese auffallende Erscheinung ein sehr treffender Name, der hier beibehalten werden sollte; für die theoretisch wichtige

Differenz der Normalpotentiale könnte man wohl „Potentialabstand", englisch „potential distance" sagen.

Zum Schluß möchte ich nochmals auf die beiden Arbeiten von GRAN[2,3] und auf eine ausführliche und sehr beachtenswerte Darstellung von FORTUIN hinweisen[1], in der auch weitere Literaturhinweise gegeben sind. Welches der jetzt bekannten Verfahren zur Endpunktsbestimmung in jedem bestimmten Fall das einfachste und genaueste ist, wird sich vermutlich nur durch eingehende Versuche mit genügend genauen Instrumenten ermitteln lassen; ich bedaure es lebhaft, daß ich mich an diesen Forschungen kaum werde beteiligen können, und sehe deshalb die vorliegende Mitteilung als einen Abschluß meiner Bemühungen an.

II. Errechnung des Umschlagspotentials und der Gleichgewichtskonstante aus einer normalen Titration

Während das Umschlags*volumen* durch weitgehende Verkleinerung der Reagenszusätze um so genauer bestimmt werden kann, je größer der Sprung ist, gilt für die praktische Ermittlung des Umschlags*potentials* genau das Entgegengesetzte: Je weiter die Potentiale unmittelbar vor und nach dem „Umschlag" auseinander liegen, um so weniger ist die Annahme gerechtfertigt, daß ihr arithmetisches Mittel auch nur angenähert dem tatsächlichen Umschlagspotential, richtiger: Äquivalenzpotential entspricht. Wenn Jodid in 100 ml Lösung mit 0,01 n Silbernitrat titriert wird und $\Delta v = 0{,}03$ ml ist, dann kann folgender Potentialsprung beobachtet werden: 70—220—18 mVolt; es liegt dann die Volumenmitte des Umschlagsmaßteiles um weniger als 0,015 ml vom wahren Äquivalenzpunkt entfernt aber die Potentialmitte um 30 mV zu weit vom Anfang des Maßteils ab. Dies bei einer symmetrischen Titration!

Nun genügt selbst ein roher Näherungswert des Äquivalenzvolumens x (und wir haben ja eben gesehen, daß dies sogar genau bekannt ist), um für das Umschlagspotential E_0 einen genauen Wert zu erhalten; die Ableitung der Berechnung ist nach der kürzlich von mir gegebenen Potentialformel[5b] ohne weiteres klar, und so gebe ich hier nur die Auswirkung; es ist

$$E_0 = \frac{E_- + E_+}{2} \pm \frac{k}{n}\left(\log\frac{x - v_-}{i + v_-} - \log\frac{v_+ - x}{i + v_+}\right) \qquad (2)$$

$$\text{bzw. } \pm\frac{k}{n}\log\frac{x - v_-}{v_+ - x} \qquad (2a)$$

i ist, je nach der Titrationsart, das Anfangsvolumen der titrierten Lösung oder ihr Gehalt an schon vorhandenem Reaktionsprodukt; wird auf die Endstufe eines Redoxvorganges titriert, dann steht im Nenner des letzten Quotienten x an Stelle von $i + v_+$. Da es sich hier nur um einen einzigen, volumenmäßig meist recht kleinen Maßteil handelt,

werden im allgemeinen die Ausdrücke in den Nennern als konstant gelten können; dann vereinfacht sich Gl. (2) zu (2a). — Wenn $x-v_-$ kleiner ist als v_+-x, dann ist das Potential von der Maßteilsmitte auf den Titrationsbeginn hin zu verschieben; also entspricht das Zeichen vor k/n einfach steigenden oder fallenden Potentialwerten. — k ist eins, wenn in pC gemessen ist, und 58—59, je nach der Temperatur, für Millivolt. — Die Indices $_-$ bzw. $_+$ bezeichnen die Werte vor bzw. nach dem Maximum. — Für unsymmetrische Titrationen gilt

$$E_0 = \frac{n_- E_- + n_+ E_+}{n_- + n_+} \pm \left(\frac{k}{n_-} \log \frac{x - v_-}{i + v_-} - \frac{k}{n_+} \log \frac{v_+ - x}{i + v_+} \right). \qquad (3)$$

Es sind in beiden Fällen im 1. Glied die gewohnten Ausdrücke, nur berücksichtigt eben das 2. den Umstand, daß der Äquivalenzpunkt nicht in der Mitte des Maßteils, sondern in angebbarem Abstand von dieser Mitte liegt, eine Korrektur, die — soweit mir bekannt ist — bis jetzt noch nicht gegeben wurde.

Genau, wie man schon immer aus den Gleichgewichtskonstanten von Titrier-Reaktionen die Größe der zu erwartenden Potentialsprünge errechnet hat, kann man nun aus gemessenen Sprüngen die pK-Werte finden, wobei man wieder beachten muß, daß der Äquivalenzpunkt ja nicht in der Mitte des Sprunges zu liegen braucht. Bezeichnet man mit ΔE die Größe des gemessenen Sprunges und ist N die Normalität des Titrierreagenses, so ist

$$pK = \frac{n}{k} \Delta E_+^- + \log \frac{i + v_-}{x - v_-} \cdot \frac{i + v_+}{v_+ - x} \cdot \frac{I}{N^2}. \qquad (4)$$

wenn beide Reaktoren in der Umsetzung die Wertigkeitsänderung n erfahren; für unsymmetrische Titrationen wird die allgemeine Formel etwas unhandlich, aber es ist leicht die Beziehung für jedes gegebene Wertepaar zu errechnen.

Zusammenfassung

Titriert man nicht *mit* immer gleichen Reagenszusätzen sondern *auf* immer gleiche Potentialänderungen, dann stehen die meßbaren Differenzenquotienten $\Delta v/\Delta E$ in konstantem Verhältnis zu den Differentialquotienten dv/dE (Pufferungen), die bei der Annäherung an den Äquivalenzpunkt geradlinig gegen Null gehen. Damit wird eine einfache Extrapolation auf den Äquivalenzpunkt möglich, die seine genaue Bestimmung auch dann möglich macht, wenn er in der Titration nicht erreicht, geschweige denn durchschritten werden kann.

Für die Fälle, in denen zuverlässige Messungen auf beiden Seiten vom Äquivalenzpunkt möglich sind, werden einfache Formeln zur Errechnung des Umschlagpotentials und der Gleichgewichtskonstanten der Titrierreaktion gegeben.

Literatur

[1] Fortuin, J. M. H.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **24**, 175 (1961). — [2] Gran, G.: Acta chem. scand. **4**, 559 (1950); vgl. diese Z. **134**, 124 (1951/52). — [3] Gran, G.: Analyst **77**, 661 (1952). — [4] Hahn, F. L.: diese Z. **87**, 263 (1932). — [5] Hahn, F. L.: diese Z. [a]**163**, 169 (1958); [b]**177**, 113 (1960). — [6] Hahn, F. L.: Z. physik. Chem. A. **146**, 363 (1930). — [7] Hahn, F. L., u. M. Frommer: Z. physik. Chem. **127**, 1 (1927); vgl. auch diese Z. **90**, 435 (1932). — [8] Hahn, F. L., M. Frommer u. R. Schulze: Z. physik. Chem. **133**, 290 (1928). — [9] Kolthoff, I. M., u. N. H. Furman: Potentiometric Titrations, 2nd. Edit. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1949. — [10] Müller, E.: Die Elektrometrische (Potentiometrische) Maßanalyse. 5. Aufl. Dresden und Leipzig: Theodor Steinkopff 1932.

Prof. Dr. F. L. Hahn, Angel Urraza 718—303 Mexico 12, D. F. (Mexico)

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Literatur. F. Feigl: *Tüpfelanalyse*, Band I: Anorganischer Teil, übersetzt von F. Hecht und E. Ladenbauer, Band II: Organischer Teil, übersetzt von M. K. Zacherl, 4. deutsche Auflage als Übersetzung der 4. englischen Auflage. Band I: XXIV, 594 Seiten, mit 41 Abbildungen. Band II: XXIII, 577 Seiten mit 36 Abbildungen, Akadem. Verlagsges. m.b.H., Frankfurt a. M. 1960.

Nun liegt endlich der „Feigl" wieder in einer Neuauflage in deutscher Sprache vor[1]. Gegenüber den früheren Auflagen in deutscher Sprache ist die „Tüpfelanalyse" nun in zwei Bänden, getrennt nach anorganischen und organischen Sachgebieten, bearbeitet. Durch diese Trennung wird schon die Erweiterung des Sachgebietes erkenntlich. Zur Verdeutlichung des Umfanges seien die Kapitel-Überschriften genannt: Anorganischer Teil: Tüpfelmethodik, Nachweis von Metallen (193 Seiten), Nachweise für Säureradikale (93 Seiten), Nachweis freier Elemente, Systematische Analyse von Mischungen mit Tüpfelreaktionen, Anwendung der Tüpfelreaktionen bei Reinheitsprüfungen, Prüfungen von technischen Materialien und Untersuchungen von Mineralien, Übersichtstabelle der bei den Tüpfelreaktionen erhaltenen Erfassungsgrenzen. — Organischer Teil: Tüpfelmethodik, Orientierende Vorproben, Nachweis charakteristischer funktioneller Gruppen in organischen Verbindungen (162 Seiten), Identifizierung einzelner organischer Verbindungen (122 Seiten), Anwendung von Tüpfelproben auf spezielle technische und wissenschaftliche Aufgaben, Veröffentlichungen über die Anwendung von Tüpfelreaktionen für die qualitative organische Analyse.

Durch Feigl und seine Schule ist das Gebiet der qualitativen organischen und anorganischen Tüpfelanalyse so durchforscht und abgerundet worden, daß der Eindruck eines geschlossenen Fachgebietes im Rahmen der analytischen Chemie entsteht. Die Entwicklung der Feiglschen Tüpfelanalyse hat dem Analytiker ein außerordentlich wertvolles Hilfsmittel in die Hand gegeben. Durch die vorliegende Neuauflage in deutscher Sprache werden die neueren Ergebnisse nun einem großen Kreis zugänglich gemacht. Bei der Bedeutung, die dem vorzüglichen Werk zukommt, ist den beiden Bänden eine weite Verbreitung im deutschsprachigen Gebiet sicher.

[1] 4. Auflage in englischer Sprache vgl. diese Z. **143**, 279 (1954). — 5. Auflage in englischer Sprache vgl. diese Z. **160**, 292 (1958) bzw. **176**, 121 (1960).

W. Schneider

Nuclear Science Series, National Academy of Sciences, National Research Council, U.S. Atomic Energy Commission, NAS-NS 3013, 3014, 3015, 3016, 3017, 3018, 3020, 3021, 3023, 3024, 3025, 3026, 3027, 3028, herausgegeben vom Subcommittee on Radiochemistry, National Academy of Sciences — National Research Council.

NAS-NS 3013 — A. W. Fairhall, „The Radiochemistry of Beryllium", 58 Seiten, Preis: $ 0.75.

NAS-NS 3014 — D. N. Sünderman and C. W. Townley, „The Radiochemistry of Indium", 46 Seiten, Preis: $ 0.50.

NAS-NS 3015 — H. G. Hicks, „The Radiochemistry of Zinc", 58 Seiten, Preis: $ 0.75.

NAS-NS 3016 — H. W. Kirby, „The Radiochemistry of Protactinium", 80 Seiten, Preis: $ 1.00.

NAS-NS 3017 — J. M. Nielsen, „The Radiochemistry of Iron", 42 Seiten, Preis: $ 0.50.

NAS-NS 3018 — G. W. Leddicotte, „The Radiochemistry of Manganese", 23 Seiten, Preis: $ 0.50.

NAS-NS 3020 — P. C. Stevenson and W. E. Nervik, „The Radiochemistry of Rare Earths, Scandium, Yttrium and Actinium", 282 Seiten, Preis: $ 3.00.

NAS-NS 3021 — Edward Anders, „The Radiochemistry of Technetium", 50 Seiten, Preis: $ 0.50.

NAS-NS 3023 — W. E. Nervik, „The Radiochemistry of Tin", 68 Seiten, Preis: $ 0.75.

NAS-NS 3024 — A. W. Fairhall, „The Radiochemistry of Magnesium", 22 Seiten, Preis: $ 0.50.

NAS-NS 3025 — Floyd F. Momyer jr., „The Radiochemistry of the Rare Gases", 55 Seiten, Preis: $ 0.75.

NAS-NS 3026 — J. Roesmer and P. Krüger, „The Radiochemistry of Mercury", 50 Seiten, Preis: $ 0.50.

NAS-NS 3027 — F. F. Dyer and G. W. Leddicotte, „The Radiochemistry of Copper", 54 Seiten, Preis: $ 0.75.

NAS-NS 3028 — G. W. Leddicotte, „The Radiochemistry of Rhenium", 43 Seiten, Preis: $ 0.50.

Die genannten 14 Bändchen bilden die Fortsetzung der Monographien über das radiochemische Verhalten der einzelnen Elemente. Es sei hier auf die Besprechung der ersten 11 Bändchen hingewiesen[1]. Für die empfehlenswerten Arbeiten gilt auch hier das dort Gesagte.

[1] Diese Z. **178**, 431 (1960/61). W. Schneider

Spektralanalyse. *Zur Erleichterung der Linienidentifizierung und Intensitätsschätzung bei qualitativen und quantitativen spektroskopischen Untersuchungen* hat T. Kántor[1] auf die Achse der Wellenlängetrommel des Török-Barabás-Spektroskops eine größere Trommel mit dem Linienspektrum des Eisens so montiert, daß dieses in der unteren Hälfte des Sehfeldes gleichzeitig mit dem Spektrum des untersuchten Stoffes erscheint. Um mit dem Spektroskop auch annähernd quantitative Bestimmungen ausführen zu können, wird eine Vergleichs-Lichtquelle in Stickstoff-Atmosphäre zwischen Eisen und Kohlenelektroden verwendet. Es kann so die relative und absolute Intensität der Linien von *Aluminiumlegierungen* geschätzt werden. Dies ist besonders dann vorteilhaft, wenn ein störender Einfluß eines dritten Elements besteht, welcher sich in der Verminderung der Intensität der Linien des Grundmetalls zeigt.

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **66**, 491—493 (1960) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.-fass.) Inst. Allg. Chem., Techn. Univ. Budapest (Ungarn). J. Plank

Rolle der Gegenelektrode bei gleichgerichteten Funkenentladungen. L. Péter[1] untersuchte die Rolle der Gegenelektrode bei gleichgerichteten Funkenentladungen, da laut Beobachtung bei gleichen elektrischen Parametern, gleichem Elektrodenabstand und gleichem Metall die charakteristischen Eigenschaften der Spektren vom Material der Gegenelektrode abhängen. Versuche mit Eisen und Gegenelektroden aus Magnesium, Aluminium, Titan, Eisen, Kobalt, Zink, Silber und Platin ergaben, daß bei einem Elektrodenabstand von höchstens 1 mm im Falle gleichgerichteter, ungesteuerter Anregung die Funkenentladung bei einer um so höheren Spannung beginnt, je größer die Austrittsspannung der Gegenelektrode ist. Bei größerem Elektrodenabstand wurde die Änderung des Anregungscharakters in der Funkenstrecke gemessen. Da bei Gegenelektroden aus Metallen von kleinerem Atomgewicht (Mg, Al, Ti) deren Linien in einer Entfernung von 1—1,5 mm von der Probe nicht erscheinen, wird angenommen, daß bei gleichgerichteten Hochspannungsentladungen auch das Atomgewicht des Metalls der Gegenelektrode den Charakter der Spektren und die absolute Intensität der Linien beeinflußt.

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **66**, 496—498 (1960) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.-fass.) Techn. Univ. Schwerind., Miskolc (Ungarn). J. Plank

Den „Tesla"-Funken als spektroskopische Lichtquelle und seine praktische Anwendung untersuchte L. Paksy[1] und stellte fest, daß dieser auch als selbständige Lichtquelle verwendet werden kann. In dem mit Tesla-Funken angeregten Spektrum teilt sich der leuchtende Dampfraum zwischen den Elektroden, die Linien kleineren Anregungspotentials werden weniger getrennt, als die höherer Anregungsspannung. Von größtem Einfluß auf den Charakter des Spektrums ist die Form der Elektroden. Durch Vergrößerung des Durchmessers der Gegenelektroden wird das Spektrum mehr bogenartig, bei zugespitzter Gegenelektrode wird es vor der gegenüberstehenden flachen Elektrode funkenartig. Auch mit der Änderung des Elektrodenabstandes wird der Charakter des Spektrums verändert. Empfindlichkeit und Reproduzierbarkeit sind gut. Die Schwärzung des Untergrundes kann durch Verminderung der Elektrodendurchmesser zurückgedrängt werden. Zur qualitativen Analyse erübrigt sich die Aufnahme des Eigenspektrums, wenn als Gegenelektrode Eisen verwendet wird. Zur quantitativen Analyse ist der Tesla-Funken vorteilhaft, besonders wenn die Menge der Probe gering ist.

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **66**, 498—501 (1960) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.-fass.) Techn. Univ. Schwerind., Miskolc (Ungarn). J. Plank

Die Lösungsspektralanalyse mittels rotierender Graphitscheibe untersuchten I. Benkö und K. Újhidy-Farkas[1], um den Einfluß der Versuchsbedingungen zu klären. Zu den Versuchen wurden in 20%iger Salzsäure Aluminium, Eisen bzw. Nickel enthaltende Lösungen verwendet. Durch systematische Erhöhung der Belichtungsdauer wurde festgestellt, daß nach 3—4 min ein Gleichgewichtszustand erreicht wird, die Vorfunkzeit also wenigstens 3 min betragen soll. Mit zunehmender Umdrehungszahl vermindert sich die Intensität der Linien als Folge der Temperaturabnahme des Anregungsraumes, wegen der größeren Menge verdampfenden Wassers und daher Verminderung der Metallkonzentration im Dampf. Bei Erhöhung des Elektrodenabstandes von 1 auf 4 mm steigt die Intensität der Linien an. Die Änderung der Salzsäurekonzentration ist nicht von Bedeutung. Die Beobachtung, daß Kalium in größerer Konzentration die Atomlinien der untersuchten Metalle verstärkt, Zink sie aber vermindert, ist wahrscheinlich der Bildung von Oxychloriden, bzw. Änderung der Anregungsbedingungen zuzuschreiben.

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **66**, 501—503 (1960) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.-fass.) Techn. Univ. Chem. Ind., Veszprém (Ungarn). J. Plank

Über die Anwendung des Zerstäubungsverfahrens mit durchbohrten Elektroden macht M. Kulcsár[1] im Anschluß an frühere Mitteilungen[2] neue Angaben. Es wird die Bestimmung von Aluminium in Gegenwart anderer Elemente untersucht und wegen der Gleichheit der Ionisationspotentiale als Bezugselement Indium verwendet. Der Einfluß von Fremdelementen vermindert sich mit ansteigender Anregungsenergie. Mit energiereicher Funkenanregung kann Aluminium neben der 100fachen Menge Eisen oder der 25fachen Menge Calcium bestimmt werden. Hohe Calciumkonzentrationen wirken störend, wahrscheinlich infolge Ablagerung von festem Salz auf der oberen Elektrode, wodurch fraktionierte Verdampfung möglich wird.

[1] Magyar Kémiai Folyiórat **66**, 503—505 (1960) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.-fass.) Forsch.-Inst. Chem. Schwerind., Veszprém (Ungarn). — [2] Kulcsár, M.: Magyar Kémiai Folyóirat **65**, 457 (1959); vgl. diese Z. **177**, 431 (1960). J. Plank

Die spektralanalytische Filterpapierscheiben-Methode hat K. Felsö[1] für die Bestimmung von Gallium, Aluminium und Eisen untersucht. Das runde Papierfilter wurde mit der salzsauren Lösung der Metallchloride getränkt, 1—2 min getrocknet und zwischen zwei PVC-Scheiben geklemmt, so daß ein etwa 15 mm breiter Ring zwischen den Graphitelektroden rotierte. Die Umdrehungszahl betrug 75/min, da sich das Papier bei kleinerer Geschwindigkeit entzündete. Als Bezugselemente wurden für Gallium Wismut, für Aluminium und Eisen Nickel verwendet. Der Einfluß der Fremdelemente ist bei dieser Methode sehr bedeutend, aber bei Serienanalysen, wo das Verhältnis der Fremdelemente annähernd konstant ist, stört dies kaum. Auftröpfeln der Lösung ist wegen chromatographischer Erscheinungen nicht angezeigt, darum soll das Papier in die Salzlösung eingetaucht werden. Die Menge der aufgesaugten Lösung ist ohne Einfluß, nur die Trockendauer soll annähernd gleich sein. In diesem Fall ist die Reproduzierbarkeit ausreichend.

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **66**, 505—507 (1960) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.-fass.) Forsch.-Inst. Chem. Schwerind., Veszprém (Ungarn). J. Plank

Zur quantitativen Spektralbestimmung von Elementen überprüfen V. V. Gusarskij und I. A. Kuzovlev[1] die zur Aufstellung von Konzentration-Schwärzungskurven verwendeten Formeln und leiten neue Beziehungen zwischen der Konzentration und Schwärzung ab. Diese Beziehungen werden an Hand der *Bestimmung von Si, Fe und Ni in Magnesiumlegierungen* geprüft und erläutert.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 1375—1378 (1960) [Russisch]. O. Gautsch

Flammenphotometrie. S. Raymond[1] beschreibt vorgenommene *Veränderungen an einem Baird-Flammenphotometer Modell DB-2*, die sich für routinemäßige *Natrium- und Kaliumbestimmungen in Blutserum* als zweckmäßig erwiesen haben. Der Verf. hat einen Vorschlag von R. C. MacDuffee[2] weiter ausgebaut, indem er die Natrium- und Kaliumintensitäten mit jeweils gesonderten Photozellen mißt. Beide Photozellen sind mit einer eigenen Nullpunktsunterdrückung ausgestattet. Für Lithium als Referenzelement ist eine dritte Photozelle, allerdings ohne Nullpunktsunterdrückung vorgesehen. Ein gedämpftes Galvanometer ist als Differenzanzeiger für die Analysen- und Referenzintensität geschaltet. Außerdem hat der Verf. eine Gebläsekühlung des Gerätes vorgesehen, um die Photozellen und die anderen Schaltelemente auf Raumtemperatur zu halten und so die Driftneigung zu verringern. Schalt- und Umbauskizze sind in der Arbeit abgebildet.

[1] Clin. Chemistry **6**, 598—606 (1960). William Pepper-Lab. Clin. Med., Hosp. Univ. Pennsylvania, Philadelphia (USA). — [2] Clin. Chemistry **5**, 492 (1959); vgl. diese Z. **175**, 36 (1960). F. Rosendahl

Den Einfluß der Viscosität der Lösungen auf die Zerstäubungsverhältnisse bei flammenphotometrischen Analysen untersuchten E. Pungor und M. Hangos-Mahr[1]. Durch Anwendung verschiedener Capillaren, wechselnder Alkoholkonzentration der Lösungen, Änderung des Gasdruckes und der Flammentemperatur konnte festgestellt werden, daß die Zerstäubungsgeschwindigkeit hauptsächlich von der Viscosität der Lösungen abhängt. Die Versuche mit Alkohol enthaltenden wäßrigen Lithiumchloridlösungen in Flammen verschiedener Temperatur ergaben, daß die Emission mit zunehmendem Alkoholgehalt monoton ansteigt und um so größer ist, je heißer die Flamme ist. Werden die Ergebnisse mit der in der Zeiteinheit in der Flamme zerstäubten Lösungsmenge verglichen, ergibt sich, daß die Emission von der Lösungsmenge unabhängig ist. In erster Linie ist also die innere Reibung der Lösung maßgebend, es sind aber auch der Dispersitätsgrad des Nebels und die Verdampfungswärme der Lösung zu beachten.

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **66**, 516—518 (1960) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.-fass.) Inst. anorg. analyt. Chem., Univ. Budapest (Ungarn). J. Plank

Flammenphotometrische Eigenschaften der Übergangselemente. E. Pungor und I. Konkoly Thege[1] untersuchten das Verhalten von Kobalt- und Nickellösungen in der Flamme bei verschiedener Sulfat- und Alkoholkonzentration und Zerstäubungsgeschwindigkeit. Erhöhung der Sulfatkonzentration vermindert die Emission der Atomlinien von Kobalt und Nickel, die Emission an den Molekülbanden nimmt nicht monoton ab. Die Zerstäubungsgeschwindigkeit ist bei einem Alkoholgehalt von 50% am kleinsten. Bei kleiner Zerstäubungsgeschwindigkeit kommt neben der inneren Reibung der Lösung auch ihre Oberflächenspannung zur Geltung. Durch Verminderung der Oberflächenspannung steigt der Dispersitätsgrad an, der feinere Nebel verdampft leichter und die Menge der strahlenden Komponente wird größer. Bei großer Zerstäubungsgeschwindigkeit verschwindet die Wirkung des Alkohols. Mit abfallender Flammentemperatur sinkt die Alkoholwirkung.

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **66**, 520—522 (1960) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.-fass.) Inst. anorg. analyt. Chem., Univ. Budapest (Ungarn). J. Plank

Über kombinierte Berechnungen bei colorimetrischen Bestimmungen mit großer Schwankungsbreite berichtet P. A. Anastassiadis[1]. Verf. gibt Formeln zur Ermittlung der exaktesten Werte bei photometrischen Bestimmungen an, wenn Intravarianz (signifikante Abweichungen unter mehreren Ablesungen bei einer Bestimmung), Intervarianz (signifikante Abweichungen zwischen mehreren Bestimmungen) und Intravarianz + Intervarianz besteht. Wiederkehrende Faktoren und Ergebnisse eines Beispiels sind in je einer Tabelle angeführt. Verf. nennt Analysen, bei denen die Intravarianz unwesentlich ist, „antistoichic" und diskutiert diesen Vorschlag.

[1] Canad. J. Biochem. **38**, 1223—1227 (1960). Dep. Agric. Chem., Fac. Agricult. McGill Univ., Macdonald College Quebec (Canada). E. Müller, Würzburg

Der Streubereich chromatographischer Bestimmungen ist nach Yu. B. Filippovič[1] nur dann in befriedigenden Grenzen zu halten, wenn nicht mit Hilfe von Eichkurven, sondern von Testmischungen ausgewertet wird, welche auf demselben Chromatogramm mit behandelt werden. Für einige Aminosäuren z. B. beträgt der Streubereich 10,5—29,6% bei Verwendung einer Eichkurve gegenüber 2,2—5,3% bei gleichzeitiger Analyse von Testgemischen.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 374—375 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Staatl. Lenin-Inst. f. Pädagogik, Moskau (UdSSR). H. Wunderlich

Gaschromatographie. *Zur Gaschromatographie unter vermindertem Druck* hat T. Haruki[1] Untersuchungen durchgeführt, deren Resultate sich wie folgt zusammenfassen lassen. 1. Die Durchflußrate des Trägergases nimmt ab. 2. Die Retentionszeiten werden nicht verkürzt. 3. Die Verdampfungszeit einer eingeführten Probe ist nicht kürzer. 4. Die Wirksamkeit der Kolonnen ist herabgesetzt. 5. Die Kolonnenpackung hat eine kürzere Lebensdauer. 6. Jede Veränderung des Trägergases (Eindringen von Luft) hat eine Verschiebung der Basislinie zur Folge. Der Verf. schließt daraus, daß es keine Vorteile hat, unter vermindertem Druck zu arbeiten.

[1] Jap. Analyst **9**, 865—869 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Sci. Instrument. Div., Shimadzu Seisakusho Ltd. (Japan).

Margot Zimmermann

Schmelzen von Salzmischungen als flüssige Phasen in der Gaschromatographie. W. W. Hanneman, C. F. Spencer und J. F. Johnson[1] beschreiben die Anwendung einer neuen Säule, welche die Durchführung gaschromatographischer Trennungen in einem Temperaturbereich von 150° C bis über 400° C ermöglicht. Die Säule eignet sich gut für die Trennung verschiedener organischer Verbindungen. R. S. Juvet und F. M. Wachi[2] berichteten bereits über partielle Trennungen von flüchtigen Metallchloriden der Übergangselemente unter Verwendung von anorganischen eutektischen Salzmischungen. Verff. konnten nun die Brauchbarkeit solcher Gemische für stationäre Phasen bei der Trennung organischer Verbindungen verschiedenen Typs nachweisen. Ihre Untersuchungen erstreckten sich auf *Derivate des Pyridins* und *Chinolins, auf Thioäther, aromatische Äther, aliphatisch-aromatische Äther, Furane, Ketone, Isothiocyanate, Amine, Thiazole, Verbindungen der Terpenreihe sowie Olefin-, Acetylen-, Paraffin-* und *polyaromatische Kohlenwasserstoffe.* — Die Länge der verwendeten Säulen beträgt 15 m. Die Säulenfüllung besteht aus 28,6% einer eutektischen Mischung der Nitrate von Na, K und Li (18,2:54,5:27,3) auf Firebrick GC-22. Zur Vorbereitung der Säule wird die Salzmischung in Wasser gelöst und mit Firebrick GC-22 von der Korngröße 42—60 mesh versetzt, bis der Gehalt an Salzmischung 28,6 Gew.-% ausmacht. Nach der Einführung der zur Trockne eingedampften Mischung in die Säule erfolgt vor Analysenbeginn eine Aufheizung auf über 300° C zur Entfernung noch zurückgehaltenen Wassers. Als Trägergas wird Helium mit einem Durchfluß von 35 ml/min verwendet. Die eingesetzten Proben liegen in der Größenordnung von 1—150 µl. Im Vergleich zu herkömmlichen organischen Füllungen ist die Auflösung der Säule verhältnismäßig gering. Jedoch sind die Retentionsvolumina auch gering, was den Einsatz langer Säulen ermöglicht. Während der verwendbare Temperaturbereich nach unten durch den Schmelzpunkt des eutektischen Salzgemisches von 150° C begrenzt ist, wird die obere Operationsgrenze von der thermischen Stabilität der jeweils zu untersuchenden Probe bestimmt.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1386—1388 (1960). California Res. Corp., Richmond, Calif. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **32**, 290 (1960); vgl. diese Z. **177**, 219 (1960).

E. Bayer

W. J. de Wet und V. Pretorius[1] geben *Beziehungen zwischen Wirkungsgrad, Durchmesser und Länge einer Trennsäule zur Gaschromatographie und dem Volumen des aufgetragenen Substanzgemisches* an. An Hand von theoretischen Überlegungen und experimentellen Untersuchungen wurde folgendes bestätigt: Das maximal zulässige Volumen der aufzubringenden Probesubstanz wächst bei vorliegendem Wirkungsgrad der Säule mit der Vergrößerung des Säulendurchmessers. Es erfolgt auch ein Anwachsen des Maximalvolumens mit zunehmender Säulenlänge bei

niedrigen Wirkungsgraden, während bei hohen Wirkungsgraden die trennbare Materialmenge mit der Säulenlänge bis zur Erreichung eines Maximums zunimmt, nach welchem dann bei weiterer Verlängerung der Säule eine Abnahme eintritt. — Zur Herstellung der Testmischung für die experimentellen Untersuchungen wurden äquivalente Mengen von Benzol und Toluol zusammengegeben und davon verschiedene Volumina auf Säulen verschiedenen Durchmessers und verschiedener Länge getrennt. Die Säulen waren auf eine Dichte von 0,53 g/ml mit einer Mischung von Celite 545 (100—200 B.S. mesh) und Dibutylphthalat (30%) gefüllt. Die Säulenparameter waren so gewählt, daß sie einen maximalen Wirkungsgrad für kleine Proben ergaben (Säulentemperatur 90° C, Vorheiztemperatur 130° C, lineare Gasgeschwindigkeit am Säuleneingang 2,5 cm/sec). Der Wirkungsgrad der Säule wurde in jedem Fall aus der Toluolbande im Chromatogramm nach einer früher beschriebenen Methode berechnet[2]. Die graphische Auswertung der auf theoretischem und experimentellem Wege ermittelten Ergebnisse ist aus einer Anzahl aufgeführter Diagramme ersichtlich.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1396—1399 (1960). Central Tobacco Res. Stat., Kroondal, Transvaal, und Univ. Pretoria (Südafrika). — [2] DE WET, W. J., u. V. PRETORIUS: Analyt. Chemistry **32**, 169 (1960); vgl. diese Z. **182**, 199 (1961).
E. BAYER

Einige Erfahrungen zur quantitativen IR-spektrometrischen Mikroanalyse von gaschromatographischen Fraktionen werden von J. E. STEWART, R. O. BRACE, T. JOHNS und W. F. ULRICH[1] mitgeteilt. Die beschriebenen Untersuchungen behandeln die Analyse von binären Mischungen solcher Stoffe, die gaschromatographisch nicht oder nur unvollständig getrennt werden können und deshalb als einheitliche Fraktionen aufgefangen werden, z. B. Mischungen aus *m- und p-Xylol*, *m- und p-Kresol*, *2,6-Xylenol* und *o-Kresol*, *Anthracen* und *Phenanthren*. Diese Fraktionen werden — gegebenenfalls nach Verdünnung — in eine Mikroküvette gebracht ($d = 0{,}002$ mm) und ihre Durchlässigkeiten bzw. Absorptionen bei 2 geeigneten, für die beiden Komponenten charakteristischen Wellenzahlen gemessen. Anstelle der Flüssigkeitsküvetten sind gegebenenfalls Gasküvetten oder Kaliumbromid-Preßlinge zu verwenden. Der Quotient der Durchlässigkeits- bzw. Extinktionsmeßwerte gibt, als Funktion der Konzentration einer Mischungskomponente aufgetragen, eine Gerade, sofern die zur Messung benutzten Banden sich nicht überlappen. Am Beispiel der oben genannten Stoffpaare wurde gezeigt, daß selbst kleine Substanzmengen von 20—100 μg mit befriedigender Genauigkeit analysiert werden können.

[1] Nature (London) **186**, 628—629 (1960). Beckman Instruments, Inc., Fullerton, Calif. (USA).
H. HARTKAMP

Einen einfachen gaschromatographischen Apparat haben K. OTTO und M. DOUBEK[1] entwickelt, dessen Bauelemente aus dem üblichen Ausrüstungsmaterial des chemischen Laboratoriums bestehen und der besonders für Laboratorien zu empfehlen ist, die nur fallweise gaschromatographische Analysen auszuführen haben. Der völlig aus Glas verfertigte Chromatographieteil besteht aus der schlangenförmigen im Halbkreis gebogenen Trennsäule (Länge 2—8 m, Innendurchmesser 0,6 cm), an deren einem Ende die Dosiereinrichtung und an deren anderem Ende der Detektor (Wärmeleitfähigkeitszelle) angeschmolzen sind. Mit der Dosiereinrichtung, deren Konstruktion (a) und Prinzip der Funktion (b) in Abb. 1 wiedergegeben sind, können Flüssigkeitsmengen von 5—10 μl Volumen auf $\pm$ 1% reproduzierbar auf die Säule aufgebracht werden. (Füllung durch Anwärmen des Kölbchens und Ansaugen beim Abkühlen). Der gefüllte Dosierer wird in die Stellung

b (Abb. 1) gebracht, mit der Trennsäule verbunden und danach in die vertikale Position übergeführt; aus dem in den thermostatierten Raum der Säule heruntergefallenen Dosiergefäß wird die zu untersuchende Probe durch Gasausdehnung im Kölbchen auf die Säulenfüllung gespritzt und der leere Dosierer wird mit Hilfe der Schnur herausgezogen. Die Meßröhren des Detektors haben dieselbe lichte Weite

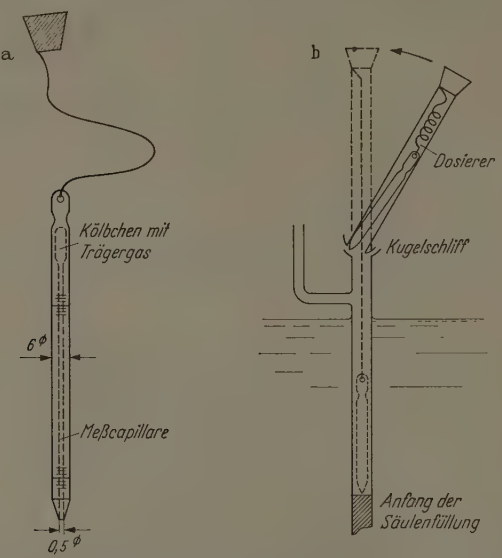


Abb. 1 a u. b. Gaschromatographischer Apparat nach Otto u. Doubek. a Dosierer; b Prinzip der Funktion des Dosierers

wie die Trennsäule. Das eigentliche Meßelement in beiden Wärmeleitungszellen bildet ein Pt-Faden (⌀ 0,020 mm, Länge 50 mm), der mittels einer Pt-Ir-Spirale in der Achse der Meßröhre gehalten wird. Die Meßelemente, die sich in elektrischem Widerstand voneinander um weniger als 1% unterscheiden sollen, sind von einem 12 V-Akkumulator so gespeist, daß zwischen dem Pt-Faden und der Wand der Meßröhre eine Temperaturdifferenz von 100° C besteht. Als Thermostatenflüssigkeit dient Dioctylphthalat, das Arbeitstemperaturen bis zu 200° C zuläßt.— Der beschriebene gaschromatographische Apparat ist den handelsüblichen Gaschromatographen mit Wärmeleitfähigkeitsdetektoren in bezug auf Anzeigenempfindlichkeit (Konzentrationen $< 0{,}1\%$) und Reproduzierbarkeit vergleichbar.

[1] Chem. Prům ysl **10**, 476—478 (1960) [Tschechisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Forsch.inst. f. makromolekulare Chem., Brno (ČSSR). M. Hříbnáč

Mikroelektrophorese an Celluloseacetatmembranen. B. W. Grunbaum, P. L. Kirk und W. A. Atchley[1] verwenden Celluloseacetatmembranen als Träger bei der *Serumprotein-Mikroelektrophorese* und weisen darauf hin, daß die Ergebnisse bezüglich der Schnelligkeit und Klarheit der Pherogramme weit besser sind als bei Untersuchungen auf Papier. — Verwendet wird die früher beschriebene Apparatur[2], in der bis zu 8 Proben nach entsprechendem Einschneiden des 29 mm breiten

und 135 mm langen Celluloseacetatfilms gleichzeitig nebeneinander untersucht werden können. Zuvor wird der Film in Veronalpufferlösung (p_H 8,6, 0,075 m Ionenstärke) befeuchtet, von überschüssiger Lösung befreit und eingespannt. Mit 0,05—0,5 μl-Proben beschickt (Platinöse) wird 90—120 min mit 100 V elektrolysiert. Dann wird 5 min bei 100° C getrocknet und nach R. CONSDEN und J. KOHN[3] mit Ponceau-S (0,2% in 3%iger Trichloressigsäurelösung) erst auf der Oberfläche, dann durch 5—10 min langes Eintauchen gefärbt. Mit 5%iger Essigsäurelösung wird dann so lange entfärbt, bis der Untergrund klar ist. Abschließend wird 2 min bei 100° C getrocknet. Die Pherogramme sind ausgezeichnet reproduzierbar. Schleppenbildung tritt nicht auf, im Analytrol gemessen treten alle Zonen als klare Maxima hervor, ohne daß zwischen Glasplatten gearbeitet werden muß. Eine Trennung ist mit Analyse in 1 Std ausführbar.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1361—1362 (1960). Medical Center a. School of Criminology, Univ. Berkeley, Calif. (USA). — [2] GRUNBAUM, B. W., u. P. L. KIRK: Analyt. Chemistry **32**, 564 (1960); vgl. diese Z. **180**, 120 (1961). — [3] Nature (London) **183**, 1512 (1959). K. CRUSE

Coulometrische Titration. *Zur Messung relativ hoher Substanzkonzentrationen durch automatische kontinuierliche coulometrische Titration* hat A. TAKAHASHI[1] eine Titrieranordnung beschrieben. Substanzgehalte von 0,1—0,2 n können direkt bestimmt werden, ohne daß die Stromausbeute von 100% abweicht und ohne daß sich eine Verzögerung der Gleichgewichtseinstellungen störend auswirkt. Einzelheiten hierzu müssen dem japanischen Original entnommen werden. Bei üblicher acidimetrischer Titration mit elektrolytisch entwickelter Natronlauge bei Stromstärken bis zu 150 Milliamp. wird strenge Proportionalität zwischen Stromstärke und Schwefelsäuregehalt bis zu 0,2 n erzielt (Endpunktsbestimmung an spezieller Glaselektrode), ebenso bei Titration von Arsenitionen (an der Platin-Indicatorelektrode spezieller Konstruktion) für Stromstärken bis zu 80 Milliamp. und bei Konzentrationen bis zu 0,1 n.

Mit der gleichen Vorrichtung hat A. TAKAHASHI[2] den *Gehalt an freiem Chlor in Wässern* kontinuierlich coulometrisch bestimmt. Die zu untersuchende Lösung wird hierfür zusammen mit Elektrolytlösung, in der Eisen(II)-ionen elektrolytisch aus Eisen(III)-ammoniumsulfat entwickelt wurden, mit konstanter Fließgeschwindigkeit in einen Titrierbecher eingelassen, gerührt und der Reaktion überlassen, während der Reaktionsfortschritt potentiometrisch zwischen Platin- und Kalomelelektrode beobachtet wird. Der zur Eisen(II)-ionenerzeugung erforderliche Elektrolysestrom wird dann so reguliert, daß die abgelesene Spannung sich auf 730 mV einstellt. Die Methode ist für Chlorgehalte von 0—3 ppm geeignet, ohne daß Mn, Cu, Al, Zn und Cr^{VI} in den in städtischen Wässern enthaltenen Mengen stören. Auch Mengen bis zu 400 ppm lassen sich noch bestimmen. Bromid, Jodid und Oxydationsmittel wie Mn^{VII}, Ce^{IV}, ClO_4^- beeinflussen das Ergebnis natürlich.

[1] Jap. Analyst **9**, 220—224 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Denkishiki Kagaku Keiki Kenkyujo (Japan). — [2] Jap. Analyst **9**, 224—229 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) K. CRUSE

Y. MAEKAWA und Y. OKAZAKI[1] haben ein neues *Gerät für coulometrische Titrationen bei konstantem Strom* beschrieben, bei dem die Einstellung verschiedener Stromstärken mittels Stufenschalter erfolgt und bei dem die Strommenge unabhängig von der Stromstärke automatisch angezeigt wird. Wie an der *Titration von Arsentrioxid* mit elektrolytisch erzeugtem *Brom* gezeigt wird, arbeitet das Gerät sehr genau: 0,1—10 mg As_2O_3 sind auf 0,1% genau erfaßbar, auch wenn zur

Beschleunigung der Analyse zunächst mit großen und am Äquivalenzpunkt mit geringeren Stromstärken elektrolysiert wird.

[1] J. pharmac. Soc. Japan **80**, 1411—1414 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) College Pharmac., Osaka (Japan). K. CRUSE

R. B. HANSELMAN und L. B. ROGERS[1] berichten über neue *Versuche zur coulometrischen Titration bei konstantem Strom*, in denen die Generatorzelle für Chlorid-, Bromid-, Jodid-, Hydroxylionen, für Wasserstoff- und für Dihydroäthylendinitrilotetraacetationen sowie für Ca-Ionen durch eine Ionenaustauscher-Membran (Nalfilm 1 als kationpermeable, Nalfilm 2 als anionpermeable Membran) abgeschlossen ist und z. B. bei Erzeugung von Anionen die Platinblechanode enthält. In die zu titrierende Lösung eintauchend, befindet sich daneben entsprechend Abb. 1 die Generatorkathode mit Diaphragma. Bei Stromfluß werden dort z. B. Wasserstoffionen entwickelt, die das Austreten einer äquivalenten und durch die Überführungszahl modifizierten Menge von Anionen aus der Membranzelle hervorrufen, die z. B. als Chlorionen und in eine gleichzeitig Ag-Ionen enthaltende Lösung austretend zu deren Titration dienen. Eingehende Untersuchungen haben erwiesen, daß die auf die durch die Membran hindurchtretenden Ionen bezogene Stromausbeute trotz aller möglichen Diffusionseffekte stets zwischen 90 und 105% liegt und damit für Titrationen nicht zu geringer Mengen völlig ausreicht, da dann nur Fehler bis zu 1,5% auftreten. Beschrieben werden die Titration von Ag ($5—10 \cdot 10^{-5}$ m) in 0,5 m Natriumperchloratlösung mit Chlorid (0,5 m NaCl-Lösung in der Membranzelle, 20 Milliamp.) oder mit Bromid, auch mit Jodid, wobei sich eine Leitsalzlösung von naphthalinsulfonsaurem Natrium (0,005 m) bei 0,05—0,005 m NaJ-Lösungen in der Membranzelle als wesentlich günstiger erweist (0,075—0,3 Milliamp.), ferner die Titration von Jodid ($1—50 \cdot 10^{-7}$ m) in 0,01 m Tetrabutylammoniumnitratlösung mit Silber (0,05—0,5 m $AgNO_3$ in der Membranzelle, 0,04 bis 2,0 Milliamp.), von Perchlorsäure ($0,2—20 \cdot 10^{-5}$ m) in 0,1 m Natriumperchloratlösung mit Hydroxid (0,1—1,0 m NaOH in der Membranzelle, 1,25 bis 80 Milliamp.), letztere auch bei wechselnden Leitsalzen, ferner auch die umgekehrte Titration ($0,05—2 \cdot 10^{-4}$ m NaOH-Lösung in 0,1 m Natriumperchloratlösung mit 0,1—1,0 m Perchlorsäurelösung in der Membranzelle, 2,5—100 Milliamp.) und schließlich die Titration von ÄDTA in Ammoniak-Ammoniumnitratpufferlösung (0,5 m, p_H 9,43) mit Calcium (0,5 m Calciumnitratlösung in der Membranzelle, 3—12,5 Milliamp.) und die umgekehrte Titration. Die Messungen werden an geeigneten Indicatorelektroden verfolgt, die gegen eine Kalomelelektrode geschaltet sind. Eingehend erörtert und untersucht sind auch die Einflüsse der Diffu-

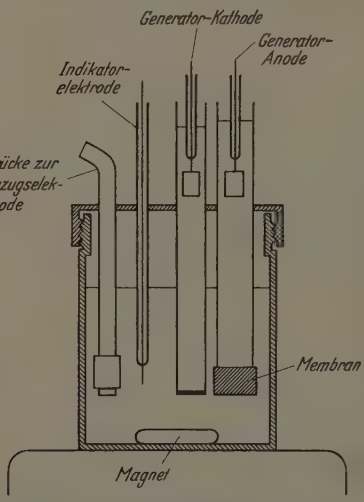


Abb. 1. Meßanordnung für Anionenerzeugung durch erzwungenen Membrandurchtritt nach HANSELMAN u. ROGERS

sion durch die Membran, der Einfluß von Alkoholzusatz auf die Stromausbeuten und Assoziationseinflüsse.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1240—1245 (1960). Dept. Chem., Lab. Nucl. Sci., Mass. Inst. Techn., Cambridge, Mass. (USA). K. Cruse

E. Bishop[1] hat eine Mikroapparatur zur *differenzialelektrolytischen, potentiometrischen Titration von Hydrazin mit elektrolytisch erzeugtem Brom* beschrieben und damit frühere Arbeiten zu dieser Methode[2] auf Mikrobestimmungen ausgedehnt. An Versuchen in zwei genau angegebenen Mikro-Titrationsgefäßen für 50 bzw. 500 μl mit Arbeitselektrode, 2 Indicatorelektroden und einer Capillar-Hilfselektrode und Stickstoffzuleitung mit dem ebenfalls ausführlich beschriebenen Meßkreis wird gezeigt, daß sich 10^{-6} Mol in 10^{-3} m Lösung bis zu $5 \cdot 10^{-10}$ Mol in 10^{-6} m Lösung mit einer Genauigkeit von $\pm 0{,}1$ bzw. $\pm 5\%$ bestimmen lassen, wenn Brom mit 10—1000 μA entwickelt, wenn gegen Blindtitrationen verglichen wird, und wenn die Grundlösung [1 m Salzsäurelösung mit Kaliumbromid (0,1 m) und etwas Kaliumbromat] auf das sorgfältigste nach angegebenem Rezept hergestellt ist. Bei Titration mit Stromstärken unter 10 μA sind größere Fehler durch Bromverluste nicht vermeidbar.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 803—815. Univ. Exeter, Devon (England). — [2] Bishop, E.: Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 619. — Analyst (London) **83**, 212 (1958) u. **85**, 422 (1960); vgl. diese Z. **155**, 40 (1957); **169**, 431 (1959); **183**, 131 (1961). K. Cruse

Für Elektrolysen bei konstantem Potential hat N. J. Wadsworth[1] ein Gerät beschrieben, mit dem das Kathodenpotential bei Stromstärken bis zu 8 A automatisch auf $\pm$ 5 mV konstant gehalten wird innerhalb eines Potentialbereichs von +3 bis −3 Volt. Das mit Transistoren ausgelegte Gerät ist in allen seinen Teilen (Zelle, Stromversorger, Verstärker, Potentiometer, Strombegrenzer) ausführlich beschrieben. Stabilität und mögliche Abwandlungen zur Vergrößerung des Anwendungsbereichs werden erörtert.

[1] Analyst **85**, 673—680 (1960). Royal Aircraft Establ., Farnborough, Hants. (England). K. Cruse

Chronopotentiometrie. W. H. Reinmuth[1] hat sich mit der *Interpretation von Potential-Zeit-Kurven bei chronopotentiometrischen Untersuchungen* beschäftigt und eine Reihe von Kriterien herausgestellt, die bei Ablauf der Elektrodenreaktion nach der 1. oder noch höherer Ordnung, oder z. B. bei Abscheidung unlöslicher Verbindungen charakteristisch sind, wenn es sich um einfach übersichtliche kathodische Elektrodenreaktionen handelt, bei denen dem Elektronenübergang nur eine Diffusion vorangeht und bei denen das Reaktionsprodukt erst neu erzeugt wird und im Ansatz noch nicht vorhanden ist. Untersucht werden vor allem die Neigung der Linearbeziehung zwischen Potential und logarithmischer Funktion der Zeit, ferner die Abhängigkeit des Potentials zur Viertelwertszeit von der Stromdichte, auch von der Konzentration und schließlich das Verhältnis der Übergangszeiten bei der Hin- und bei der Rückreaktion. Einige für die Analytik interessante Zusammenhänge werden hervorgehoben: Reversibilität herrscht, wenn $E_{1/4}$ von der Stromdichte unabhängig ist; kathodische Verschiebung von $E_{1/4}$ mit der Konzentration spricht für Reaktionen höherer Ordnung; ein Verhältnis der Übergangszeiten bei Hin- und Rückreaktion zwischen 1 und 3 zeigt Unlöslichkeit des Reaktionsproduktes an.

In einer weiteren Mitteilung haben A. C. Testa und W. H. Reinmuth[2] auf diesen *Untersuchungen an chronopotentiometrischen Potential-Zeit-Kurven* aufbauend auch eine Methode zur *Berechnung der Geschwindigkeitskonstante irreversibler chemischer Reaktionen* beschrieben und als Beispiel die Oxydation von p-Aminophenol

verwendet, um Unterschiede gegenüber Angaben von W. K. Snead und A. E. Remick[3] zu klären. Gezeigt wird, daß man eine Abhängigkeit der meßbaren Reaktionsgeschwindigkeitskonstante vom Abstand von der Elektrode berechnen kann, daß diese Abhängigkeit aber belanglos ist, solange die Dicke der Reaktionsschicht nicht mit derjenigen der Doppelschicht vergleichbar wird, wie bereits H. Matsuda[4] bei Messungen von Übergangszeiten festgestellt hat.

Zur Bestimmung der Hydrolysiergeschwindigkeit von Benzochinonimin haben A. C. Testa und W. H. Reinmuth[5] folgende elektrochemische Methode verwendet: Das Imin wird durch anodische Oxydation von p-Aminophenol (10^{-3} m) an der Platinelektrode in 0,5—0,05 m Schwefelsäure bei konstanter Stromstärke von 1,30 Milliamp. erzeugt (nach Befreien von Sauerstoff durch Stickstoff und unter steter Stickstoffatmosphäre), direkt anschließend wird der Stromfluß umgekehrt und das Chronopotentiogramm aufgenommen, das je nach Dauer der Oxydationselektrolyse zwei mehr oder weniger ausgeprägte Reduktionsstufen für das Imin und für das Chinon zeigt, deren Höhenverhältnis von der Dauer der Oxydationselektrolyse abhängt. Die Gesamtübergangszeit ist in Übereinstimmung mit der Theorie[6] in allen Fällen ein Drittel der Elektrolysierzeit bei Oxydation. Diese Zusammenhänge werden diskutiert. — Festgestellt wird, daß es sich um eine irreversible Reaktion 1. Ordnung handelt mit Hydrolysekonstanten von 0,140, 0,103 und 0,032 sec^{-1} in 0,05, 0,1 und 0,5 m Schwefelsäure.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1514—1517 (1960). Dep. Chem., Columbia-Univ., New York, N. Y. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **32**, 1518—1520 (1960). — [3] J. Amer. chem. Soc. **79**, 6121 (1957). — [4] J. physic. Chem. **64**, 336 (1960). — [5] Analyt. Chemistry **32**, 1512—1514 (1960). — [6] Vgl. auch O. Dračka: Collect. czechoslov. chem. Commun. **25**, 338 (1960). K. Cruse

Chronopotentiometrie mit Stromumkehr. R. M. King und C. N. Reilley[1] haben chronopotentiometrische Versuche von D. H. Geske[2] zum Anlaß einer generellen Durchrechnung derjenigen Zusammenhänge genommen, die auftreten, wenn z. B. nach Geske *Cycloheptatrien* zunächst anodisch oxydiert (es entstehen das Cycloheptatrienylium- und Wasserstoff-Ion) und am Ende der Übergangszeit nach Stromumkehr chronopotentiometriert wird, wobei nicht das Ausgangsprodukt, sondern neue Reduktionsprodukte entstehen, da jedes der Oxydationsprodukte irreversibel entstanden ist und bei verschiedenen Potentialen reduziert werden kann (es entsteht Wasserstoff und Dicycloheptatrienyl). Dieses Beispiel wird als allgemeiner Fall mathematisch (unter Voraussetzung linearer Diffusion) behandelt und das Ergebnis, welches mit den Versuchsergebnissen von Geske übereinstimmt, diskutiert.

[1] J. electroanal. Chem. **1**, 434—442 (1960). Dep. Chem. Univ. California, Chapel Hill, N. C. (USA). — [2] J. Amer. chem. Soc. **81**, 4145 (1959). K. Cruse

Potentiograph. K. Hädicke[1] hat den Potentiographen der Fa. Metrohm beschrieben und auf dessen hauptsächliche Vorzüge hingewiesen. Das grundsätzlich einfach bedienbare Gerät ist durch eine Synchronisierung von Papiervorschub und Zugabe an Maßlösung ausgezeichnet, die durch eine Kopplung des Motors der Kolbenbürette mit dem Papiervorschub mittels flexibler Welle bewerkstelligt ist und es ermöglicht, daß nicht nur Millivoltänderungen, sondern auch Änderungen des p_H-Wertes oder einer Stromstärke gegen den Verbrauch an Maßlösung registriert werden können. Wie beim Polarecord der gleichen Firma besitzt der Schreiber eine so große Stellkraft, daß mit Kugelschreibern mit einer Einstellgenauigkeit von $\pm 0{,}2\%$ gearbeitet werden kann. Bei großer Einstellgeschwindigkeit (250 mm Ausschlag werden in 1 sec durchlaufen) sind Meßbereiche für 250—2000 mV und für p_H-Bereiche Δp_H 5, 10 oder 14 enthalten, so daß im Bereich Δp_H 5 auf 250 mm

ein Δp_H von 0,02 1 mm entspricht. Das Gerät enthält auch die Schaltung zur Differentation der Titrationskurven, ferner ein Gegenspannungspotentiometer zur Eichung von Glaselektroden, bei deren Verwendung ebenfalls registriert werden kann. (Kettenwiderstand $>$ 1000 MΩ zulässig.) Schließlich ist auch eine Zeitmarkierung eingebaut. Vorteilhaft ist ferner die Möglichkeit der Titration mit verschiedener stufenlos regelbarer Geschwindigkeit (4—60 min für einen Bürettenhub). Bei Deadstop-Schaltung wird ein Polarisationsstrom von 3 μA verwendet. Bei Anschluß an ein Konduktoskop sind auch konduktometrische Titrationen ausführbar, auch mit Kompensation der Grundleitfähigkeit.

[1] Fette, Seifen, Anstrichmittel **62**, 584—586 (1960). Deutsche Metrohm Fuisting u. Co. KG., Essen. K. CRUSE

Polarographie. Von M. T. KELLEY, D. J. FISCHER und H. C. JONES[1] wird eine *Verbesserung des früher beschriebenen Polarographen* mit Eliminierung des iR-Abfalls[2] beschrieben. An Stelle der bisher verwendeten elektromechanischen Steuerung des Spannungsdurchgangs mit motorbetriebenem Potentiometer wird nunmehr eine völlig elektronisch arbeitende Schaltung hierfür beschrieben, die außerdem die Potentialkontrolle besorgt und eine lineare Kompensation des Reststroms vermittelt. Funktion und Aufbau dieser Verbesserungen werden eingehend beschrieben.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1262—1265 (1960). Analyt. Chem. Div., Nat. Lab., Oak Ridge, Tenn. (USA). — [2] KELLEY, M. T., H. C. JONES u. D. J. FISHER: Analyt. Chemistry **31**, 1475 (1959); vgl. diese Z. **176**, 285 (1960). K. CRUSE

J. V. A. NOVÁK[1] hat zur *Verwendung in polarographischen Daueranalysatoren die Eignung einer Kohlenstoffanode als Meßelektrode* untersucht und weist auf ihre

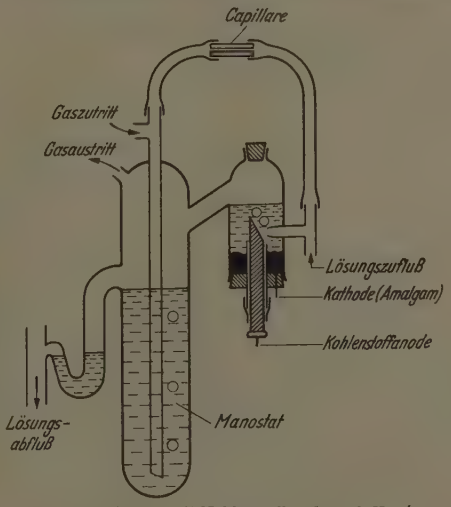


Abb. 1. Analysator mit Kohlenstoffanode nach NOVÁK

sehr viel besseren Eigenschaften zu derartigen Messungen gegenüber einer stationären Quecksilberelektrode hin, die nicht nur kleine Ströme liefert, sondern in der Anwendung als Anode auch viel begrenzter ist. Empfohlen wird ein Kohlenstoffstab aus Trockenbatterien (entsprechend Abb. 1) mit schräg angeschliffener oberer

Fläche. Die Leitsalzlösung für SO_2- und H_2S-Analysen besteht aus verd. Schwefelsäure (0,5 m) mit Metallsalzzusatz (0,01—0,05 n), der sich nach der Bezugselektrode richtet. Bei SO_2-Analysen wird hierfür eine Kupfer- oder Silberelektrode (entsprechend Zusatz von $CuSO_4$ bzw. $AgNO_3$) verwendet, bei H_2S-Analysen eine Zinkamalgamelektrode (Zusatz von $ZnSO_4$). Die Leitsalzlösung fließt mit konstanter Geschwindigkeit (0,05—0,5 ml/min) in die Zelle und durch den Überlauf ab. Durch Beimischen von SO_2 oder H_2S in bekannter Menge beladener Stickstoff wird mit konstantem Druck (Manostat) und mit konstanter Geschwindigkeit (50—300 ml/min) gegen die Elektrodenoberfläche eingeleitet und vermittelt die hinreichende Rührung. Der Grundstrom an der Kohlenstoffanode ist im Potentialbereich +0,1 bis 1,0 V gegen die Kupferelektrode vernachlässigbar klein, bei positiveren Potentialen tritt Zerstörung der Anode ein. Sie soll daher höchstens +1,3 V erteilt erhalten. Bei Änderung des SO_2- oder H_2S-Gehalts stellen sich die Stromveränderungen genügend schnell ein, sie sind im Bereich 0—2 Vol-% SO_2 bei jedem beliebigen Potential zwischen 0,5 und 1,2 V der SO_2-Konzentration linear proportional, wenn die übrigen Versuchsbedingungen konstant gehalten werden. — Auf Daueranalysatoren nach diesem Prinzip für 0,01—10 Vol-% SO_2[2] und H_2S[3] ist hingewiesen.

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **25**, 3098—3104 (1960). Polarogr. Inst., Tschechoslov. Akad. d. Wiss., Prag (ČSSR). — [2] Novák, J. V. A.: Tschechoslov. Pat. 91836 (1958). — [3] Novák, J. V. A.: Tschechoslov. Pat. 97817. K. Cruse

Nach W. U. Malik und R. Haque[1] eignet sich *sulfonierte Phenylstearinsäure (SPS)* sehr gut zur *Unterdrückung polarographischer Maxima*, da der Stoff selbst an der Quecksilbertropfelektrode nicht reduzierbar ist und nur eine Wasserstoffstufe liefert. Zwei Vorteile sind mit Verwendung von SPS erzielbar: Auch schwer unterdrückbare Maxima (z. B. in CdJ_4^{2-}- oder in Co^{2+}-Ni^{2+}-Lösungen) werden mit einem Zusatz von 2 bis $5 \cdot 10^{-3}$ m vollkommen beseitigt; es werden außerdem sowohl positive (Pb^{2+}, Cu-Biuret-Komplex, Cu-Glycin-Komplex, Cystin) wie negative (Co^{2+}, Ni^{2+}, CdJ_4^{2-}) Maxima unterdrückt.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1528—1529 (1960). Dpt. Chem., Aligarh Muslim Univ., Aligarh (Indien). K. Cruse

R. Kalvoda[1] hat die *analytische Bestimmung polarographisch nicht reduzierbarer organischer Verbindungen durch die oscillographische Polarographie* auf Grund ihrer Adsorption an der Quecksilberelektrode geprüft, die sich bekanntlich in zusätzlichen Adsorptions- und Desorptionseinschnitten auf den dE/dt-E-Kurven zu erkenen gibt. Eingehend werden diese Einschnitte erörtert und Ergebnisse mitgeteilt, die an *Pyridin*, an den *Picolinisomeren* und an *Lutidinisomeren*, auch an *Collidin* (wäßrige Lösungen in 1 n Natronlauge), ferner an *aliphatischen Alkoholen* (C_2—C_{10}, C_{12}, C_{16}, auch sekundäre, tertiäre und verzweigte primäre Alkohole, in 1 m Natronlauge mit 50% Methanol) und an *aromatischen Kohlenwasserstoffen* (*Benzol*, *Toluol*, *Xylol-Isomere*, *p-Cymol*, *Mesitylen*, in 0,5 n Natronlauge mit 50% Methanol) erhalten wurden. Neben diesen nichtionisierenden Verbindungen wurden als ionisierbare Substanzen untersucht: *Papaverin*, *Atropin*, *Narcotinsäure*, *Tryptophan*, *α-Naphthylessigsäure*, *β-Indolylessigsäure*, *-propionsäure*, *-buttersäure*, *Intercain* und *Oestron* in 1 n Natronlauge. Zur analytischen Anwendung wird die Messung der Einschnitt-Tiefen oder die Komparationstitration empfohlen. — Die Ergebnisse sind eingehend diskutiert.

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **25**, 3071—3084 (1960). Polarogr. Inst. Tschechosl. Akad. Wiss., Prag (ČSSR). K. Cruse

Untersuchungen über die Eignung der schnell tropfenden Quecksilberelektrode für Messungen in stationären Medien haben R. Tamamushi, S. Momiyama und N. Tanaka[1] beschrieben. Verwendet wird eine Elektrode mit $t = 0{,}670$ sec und

m = 20,43 mg/sec (in 0,1 m Salpetersäure bei offenem Stromkreis, 50 cm Hg-Säule und 25° C). Verglichen wird mit einer üblichen Tropfelektrode (t = 3,698 sec, m = 2,438 mg/sec in 0,1 m KCl-Lösung mit 0,005% Gelatine). Beide Elektroden sind gegen eine gesätt. Kalomelelektrode geschaltet. Gemessen werden Strom-Spannungs- und Strom-Zeit-Kurven, letztere während der Lebensdauer eines Tropfens, an Cadmium- und Bleinitratlösungen ($2 \cdot 10^{-4}$ m) in 0,1 m Kaliumnitratlösung bei Zusätzen von Polyoxyäthylen-Lauryläther (PLÄ) als oberflächenaktive Substanz (bis zu $5 \cdot 10^{-4}$ m wachsender Gehalt), welche das Maximum

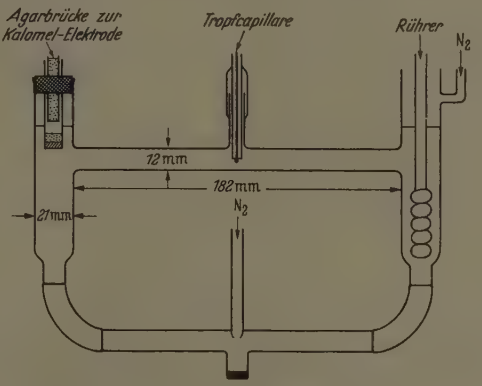


Abb. 1. Polarographierzelle für strömende Lösungen nach TAMAMUSHI u. Mitarb.

2. Art unterdrücken. In Bleilösungen mit $5 \cdot 10^{-4}$ m PLÄ ist der um den Grundstrom korrigierte Grenzstrom von einer Strömung der Flüssigkeit bis zu 3 cm/sec unabhängig. Die schnell tropfende Elektrode wird daher zur Verwendung bei Analysen strömender Medien empfohlen. Die Konstruktion der Meßzelle hierfür ist in Abb. 1 wiedergegeben.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 585—591 (1960). Fac. Sci., Tohoku Univ., Sendai (Japan). K. CRUSE

Voltammetrie mit Wechselstrom an festen Elektroden. D. E. WALKER, R. N. ADAMS und A. L. JULIARD[1] haben eine Zusatzeinrichtung für den Leeds u. Northrup Model E Elektrochemograph für voltammetrische Messungen mit überlagertem Wechselstrom (60 Hz, 2—20 mV) an festen Elektroden (Platindraht, Kohle nach C. OLSON und R. N. ADAMS[2] oder Graphit) beschrieben und die Apparatur an der *Jodidoxydation*, an der *Oxydation von Hexacyanoferrat(II)* in 1 m Natriumsulfatlösung, von *o-Dianisidin*, *p-Hydroxydiphenylamin*, *o-Toluidin*, *N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin*, von einigen *Naphthylaminsulfosäuren*, von *Dimethylanilin* und *p-Phenyldiamin* geprüft. Festgestellt wird, daß bei der Voltammetrie von p-Hydroxydiphenylamin eine einzige Spitze beim ersten Spannungsdurchgang durch zwei Spitzen bei weiteren Durchgängen ersetzt wird, bei Oydation von Dimethylanilin sogar durch drei Spitzen, die als eine Anzeige für Folgeprodukte gedeutet werden. Bei Voltammetrie von *Ferrocen*, *1,1'-Diäthylferron* und von *Phenylferrocenylcarbinol* in 0,2 m $LiClO_4$-Lösung in Acetonitril werden ebenfalls gut ausgebildete Spitzenpolarogramme erhalten. Osmocen und Ruthenocen lieferten keine Spitzen. — Die Platinelektrode wird vor Verwendung mit Chromsäure, durch kathodische

Polarisation und anschließende anodische Polarisation bei +0,1 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode gereinigt (Oxidfilm stört).

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1526—1528 (1960). Univ. of Kansas, Lawrence u. Houdry Process Corp., Linwood, Pa. (USA). — [2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 582 (1960). K. Cruse

Dreidimensionale Darstellung voltammetrischer Prozesse. W. H. Reinmuth[1] hat dem von C. N. Reilley, W. D. Cooke und N. H. Furman[2] früher zur Beschreibung von der Zeit unabhängiger Beziehungen zwischen Strom, Spannung und Konzentration ein dreidimensionales Modell für zeitabhängige voltammetrische Prozesse zur Seite gestellt, also ein Strom-Spannungs-Zeit-Diagramm, aus dem sich an Schnitten sehr einfach die charakteristischen Kurven, z. B. bei der Polarographie an stationären Elektroden und bei der Chronopotentiometrie mit linear steigender Stromstärke ablesen lassen. Die zu erwartenden Kurven bei Analyse mit einer mit der Wurzel der Zeit anwachsenden Stromstärke („normalisierte" Chronopotentiometrie), mit sphärischen, also nicht ebenen Elektroden und auch bei anodischen Elektrodenreaktionen werden diskutiert.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1509—1512 (1960). Dep. Chem., Columbia Univ., New York, N.Y. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **23**, 1226 (1951); vgl. diese Z. **136**, 131 (1952). K. Cruse

Bestimmung der Konzentration einiger Metallionen aus der Änderung der Stromstärke in einem aus Zink und Quecksilber bestehenden galvanischen Element ohne Anlegen einer äußeren Spannung. Nach A. Piotrowski und B. Belski[1] besteht eine lineare Beziehung zwischen der Konzentration verd. Lösungen von Ag^+, Cu^{2+} und Cd^{2+} in Gegenwart eines Überschusses an KCl oder KNO_3 und der Stärke des Diffusionsgrenzstromes in dem Element Zinkanode-Quecksilbertropfkathode. Die Anwesenheit von Sauerstoff stört nicht bis zu 10^{-4} m Metallsalzlösungen. Bei niedrigeren Konzentrationen entfernt man den Sauerstoff mit Natriumsulfit. Die Quecksilbertropfelektrode nimmt in dem genannten System infolge Polarisation durch den inneren Strom des Elementes ein hinreichendes Potential zur Reduktion einiger Kationen an. Angesichts der verhältnismäßig großen Oberfläche der Anode darf man annehmen, daß sich ihr Potential, während das Element arbeitet, praktisch nicht ändert. — *Meßmethode.* Man taucht in die zu analysierende Lösung die Anode aus reinstem (99,99%igem) Zink und die Tropfelektrode, wie sie zum Polarographieren benutzt wird. Die Anode hat die Form einer Scheibe von 13 mm ⌀. Sie ist so von Bakelit dicht eingefaßt, daß eine Fläche als Oberflächenelektrode dienen kann. Sie wird mit Schmirgelpapier blankgeschliffen und sorgfältig mit Benzol und Alkohol entfettet, worauf man sie in eine 5%ige Kollodiumlösung für 10 sec eintaucht. Die Anode schaltet man in den Stromkreis mit Hilfe eines in die Zinkscheibe einzuschraubenden Metallstiels ein, der sich in einem gut abdichtenden Bakelitrohr befindet. Die senkrechte Lage beider Elektroden und ihre konstante Entfernung von einander in der Lösung sind durch ein isolierendes Stativ und entsprechende Klammern zu gewährleisten. Die Öffnung der Tropfelektrodencapillare befindet sich etwa in 5 mm Abstand von der Anodenoberfläche und auf der Höhe des Mittelpunkts der Zinkscheibe. Die Spannung des durch die Lösung fließenden Stroms mißt man mit einem mit Lichtschreiber versehenen Galvanometer (Empfindlichkeit $7{,}4 \cdot 10^{-8}$ A, 27 Ω innerer Widerstand). Zwischengeschaltet wird ein Empfindlichkeitsregler. Die Messungen erstreckten sich auf 10^{-2} bis 10^{-4} m Kupfersulfatlösungen in 0,1 bzw. 0,5 m Kaliumchlorid, auf Silbernitrat von gleicher Konzentration in 0,1 oder 0,5 m neutraler Kaliumnitrat- oder Natriumchloridlösung, auf 10^{-2} bis 10^{-3} m Cadmiumsulfat- in

Kaliumchloridlösung wie vor sowie auf 10^{-3} bis 10^{-4} m Lösungen von Kupfersulfat und Silbernitrat in ammoniakalischer Kaliumchloridlösung. Die Menge der untersuchten Lösung betrug stets 100 ml. Alle Messungen erfolgten bei konstanter Temperatur.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 581—586 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. f. Grundprobleme d. Technik, Akad. Wiss., Abt. Metalle, Krakau (Polen).
H. Freytag

Hochfrequenztitrimetrie. E. Pungor und L. Balázs[1] haben früher mitgeteilte Ergebnisse[2] mit dem Pungor-Hochfrequenztitrimeter durch *acidimetrische und jodometrische Titrationen* ergänzt. Beschrieben wird vor allem die Titration *mehrbasischer organischer Säuren (Oxalsäure, Malonsäure, Weinsäure, Citronensäure,* 25—80 mg in 150 ml) mit 0,1 n Ammoniaklösung, die zu durch Alkoholzusatz veränderlichen Titrationskurven führt, bei denen sich nur der zweite Äquivalenzpunkt auswerten läßt. Auch die Bestimmung von *Carbonat neben Hydrogencarbonat* (Gesamtgewicht 50—80 mg, im Verhältnis 3:1 bis 1:4) wird beschrieben. In 1. Stufe wird das Carbonat mit Essigsäure bis zur Hydrogencarbonatstufe titriert (eindeutiger Äquivalenzpunkt), in 2. Stufe wird mit überschüssiger 0,1 n Salzsäure ausgekocht, verdünnt und der Salzsäureüberschuß mit 0,1 n Natronlauge zurücktitriert, so daß die Summe des Carbonat- und Hydrogencarbonats erhalten wird. Die Titration liefert mit Bestimmungen nach Winkler und Warder auf 1% übereinstimmende Ergebnisse. *Natriumsulfit* (10—42 mg/150 ml) läßt sich mit 0,1 n methanolischer Jodlösung (ohne KJ-Zusatz) in mit Essigsäure auf Methylrot schwach angesäuerter Lösung (in 150 ml 4—5 ml 10%ige Essigsäure) sehr gut bestimmen, kaum größere Fehler entstehen bei Titration von *Arsen* (48 mg) oder *Antimon* (38 mg) als Oxid in schwach alkalischer Lösung (auf 150 ml 15 ml 2 n Ammoniaklösung), bei Antimon mit Seignettesalz-Zusatz.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 678—684. Inst. anorg. anal. Chem., Eötvös-Univ., Budapest (Ungarn). — [2] Pungor, E., u. L. Balázs: Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 118; vgl. diese Z. **179**, 285 (1961).
K. Cruse

Ein Gaszählrohr zur Messung von ^{14}C- und ^{3}H-Aktivitäten wird von W. H. Melhuish[1] angegeben. Das Zählrohr besteht aus einem etwa 15 cm langen Glasrohr mit einem Durchmesser von 1,5 cm, das an der Innenseite mit einer dünnen Cu- oder Ag-Schicht belegt ist; als Anode dient ein 0,15 mm starker Wolframdraht. Über ein Vakuumsystem wird das $^{14}CO_2$ oder $^{3}H_2$ in das Zählrohr eingefüllt; der Fülldruck liegt zwischen 150 und 200 mm Hg (CO_2) bzw. 200—250 mm Hg (H_2), die CO_2-Füllung enthält außerdem noch 20 mm Hg-CS_2, die H_2-Füllung 15 mm Hg-Äthanoldampf. Die Arbeitsspannung für die CO_2—CS_2-Zählrohre beträgt 2,4 kV, für Äthanol-H_2-Füllung 1,5 kV; in allen Fällen hat das Plateau eine Länge von über 200 V. Da die Zählrohre nicht selbstlöschend sind, muß nach jedem Impuls ein negativer Spannungsstoß von 200 V und 1,2 msec Dauer auf den Anodendraht gegeben werden. Die Zählraten von $^{14}CO_2$ sind nach Totzeitkorrektur linear vom Fülldruck abhängig, dagegen sind sie bei konstantem $^{14}CO_2$-Partialdruck unempfindlich gegen Variationen des Gesamtdruckes; die Nullraten sind ebenfalls weitgehend unabhängig vom Fülldruck. Die $^{14}CO_2$-Zählung weist zwischen 0 und 40°C einen positiven Temperaturkoeffizienten von 0,05% je Grad auf. Bei einer ^{14}C-Zählausbeute von 65—75% ergeben noch $4 \cdot 10^{-3}$ μC/g C eine der Nullrate (25 Imp/min) gleiche Zählrate; für ^{3}H beträgt die Nachweisgrenze $4 \cdot 10^{-2}$ μC/g H_2.

[1] New Zealand J. Sci. **3**, 549—558 (1960). Inst. Nucl. Sci., Lower Hutt (Neu-Seeland).
K. H. Neeb

Zur Bestimmung der ^{14}C-Aktivität von geringen Mengen niedrig siedender Flüssigkeiten wird von W. Schweers[1] eine Meßschale angegeben, die ein schnelles und verlustfreies Arbeiten gestattet. Die Schale selbst besteht aus vernickeltem Messing und wird durch einen Schraubring verschlossen, der durch einen Teflon-Ring abgedichtet ist. Als Fenster ist in den Schraubring eine einseitig mit Aluminium bedampfte Hostaphan-Folie (0,92 mg/cm²) eingespannt. Die Schalen sind so dimensioniert, daß sie in einen handelsüblichen Probenwechsler eingesetzt werden können; die Messung erfolgt mit einem Methandurchflußzähler ohne Kathodengitter. Mit einer Folie können etwa 20 Messungen durchgeführt werden; das Folienmaterial ist so gleichmäßig, daß ein Folienwechsel keinen Einfluß auf das Meßergebnis zeigt. Messungen an „unendlich" dicken Schichten von ^{14}C-*Methanol* (etwa 300 mg Methanol) können mit einer Genauigkeit von 3% durchgeführt werden; auch Messungen an endlichen Schichtdicken von ^{14}C-Methanol sind mit ausreichender Genauigkeit möglich.

[1] Atompraxis **7**, 1—3 (1961). Bundesforschungsanst. f. Forst- und Holzwirtschaft, Reinbek, Bez. Hamburg. K. H. Neeb

Die Eignung der Koflerschen thermomikroskopischen Methoden zur Analyse von Dreistoffgemischen untersuchen M. Brandstätter-Kuhnert und J. Obkircher[1]. An Hand der zwei Systeme Adalin-Phenacetin-Salicylamid und Pyramidon-Phenacetin-Luminal zeigen Verff., daß durch eine Kombination der Lichtbrechungsisothermen (erhalten nach der Methode[2] der Bestimmung von Lichtbrechungen der Schmelze) mit den Isothermen der primären Kristallisation (erhalten durch die Mikro-Thermoanalyse[3]) eine Gehaltsbestimmung möglich ist, wenn die Schmelzpunkte nahe beieinanderliegen und der Unterschied der Lichtbrechung groß ist. Es werden für das ternäre System die Konzentrationsdreiecke für die Lichtbrechungs- und Kristallisationsisothermen gezeichnet und übereinander projiziert. Schneiden sich dann die Isothermen, so sind an Hand der Schnittpunkte Bestimmungen mit einer Genauigkeit von 1—5 Gew.-% möglich. Je steiler die Lichtbrechungsisothermen auf den Kristallisationsisothermen stehen, um so genauer ist die Bestimmung. Jedoch gibt es fast in jedem ternären System ein Konzentrationsgebiet, für das nur annähernde Bestimmungen möglich sind, weil die Isothermen fast parallel verlaufen. Ungeeignet für diese Analysenmethode sind Stoffe, die Mischkristalle bilden oder Mischungslücken aufweisen. Für stark flüchtige Substanzen läßt sich die Methode anwendbar machen durch Abdichten des Deckglases mit Polyäthylenfolie. Selbst die mit Zersetzung schmelzenden Stoffe sollen durch Anwendung des gekürzten Verfahrens[4] untersucht werden können.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 836—853. Pharmakognost. Inst., Univ. Innsbruck. — [2] Brandstätter-Kuhnert, M., u. A. Matinek: Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 803; vgl. diese Z. **169**, 38 (1959). — [3] Kofler, L.: Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **282**, 20 (1944); vgl. auch diese Z. **128**, 533 (1948). — [4] Kofler, A.: Z. Elektrochem. **51**, 38 (1945). S. Prakasch

Über neue Fortschritte in der Technik des Ringofens von H. Weisz berichtet L. Serrano Bergés[1] im Anschluß an eine frühere Mitteilung[2]. An Hand der einschlägigen Literatur werden behandelt apparative Modifikationen, neue Anwendungen in der qualitativen und quantitativen anorganischen Analyse, die Bestimmung von Verunreinigungen im Filtrierpapier, die Ringelektrographie, Autoradiographie, Extraktionsmethoden usw. Auf zahlreiche weitere Anwendungsmöglichkeiten wird kurz hingewiesen.

[1] Inform. Quim. anal. **13**, 138—142 (1959). Zaragoza (Spanien). — [2] Serrano Bergés, L.: Inform. Quim. anal. **11**, 13 (1957); vgl. diese Z. **159**, 131 (1957/58). A. Kurtenacker

Einige Azoxyverbindungen als Reagentien zum Nachweis von Kationen beschreiben V. M. Dziomko und K. A. Dunaevskaja[1]. Die vorgeschlagenen *2,2'-Dihydroxyazoxybenzolderivate* zeichnen sich gegenüber Azo- und Azomethinverbindungen durch gesteigerte Selektivität aus. Verff. beschreiben einige o',o''-Dihydroxy-o-azoxyazo- und o,o'-Bis-(o-hydroxyazo)-azoxy-Verbindungen, welche *zur photometrischen Bestimmung von Calcium, Zink und Palladium* geeignet sind. Wegen zahlreicher Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 661—667 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Allunions Forsch.-Inst. f. chem. Reagentien, Moskau (UdSSR). H. Wunderlich

Die Möglichkeiten zum Einsatz von Natriumchloritlösungen als oxydierendes Agens in der Titrimetrie untersuchen J. Minczewski und U. Glabisz[1]. Im Dunkeln sind die Standardlösungen wenigstens 3 Monate lang stabil. Die Titerstellung erfolgt durch Zugabe von Kaliumjodid und Schwefelsäure und sofortige Titration des ausgeschiedenen Jods mit Natriumthiosulfatlösung (eingestellt gegen Dichromat). Das Äquivalentgewicht ist der vierte Teil vom Molgewicht. Bei Titrationen im sauren Milieu geschieht die Standardisierung bei derselben Säurekonzentration wie bei den Analysen. Die Endpunktsindikation erfolgt potentiometrisch mit dem Elektrodensystem Platin gegen gesätt. Kalomelelektrode (Kompensationsmethode). Folgende Bestimmungen sind näher untersucht: a) *Die direkte Titration von Sulfit* im p_H-Bereich 4,0—4,6. Die Ergebnisse sind gut reproduzierbar, jedoch zu tief. b) *Die Bestimmung von Jodid* durch Oxydation zu Jod gibt durchaus befriedigende Ergebnisse, sofern man genügend sauer (> 1 n H_2SO_4) arbeitet. Die quantitative Oxydation von Jodid zu Jodat mit Chlorit ist problematisch. c) *Die Titration von zweiwertigem Eisen in 1—2 n Salzsäure neben überschüssigem Zinn(II)-chlorid.* Die Zugabe einer sehr kleinen Menge Kaliumjodid als Katalysator führt zu einwandfreien Werten, auch bei Gegenwart von Schwefelsäure. d) *Die Arsenitbestimmung* in 5,5—2 n Salzsäure unter Zugabe von etwas Kaliumjodat als Katalysator mit Chlorit gelingt mit hinreichender Genauigkeit. In schwefelsaurer Lösung ist diese Titration erfolglos.

[1] Talanta (London) **5**, 179—188 (1960). Techn. Univ. Warschau u. Techn. Univ. Szczecin (Polen). E. Bankmann

Zur Maskierung von Kationen bei komplexometrischen Titrationen verwenden Ju. V. Moračevskij und L. A. Volf[1] *Unithiol* (Natriumsalz der 2,3-Dimercaptopropansulfonsäure), welches in Wasser gut löslich und beständig ist. Unithiol bildet mit Ionen vieler Schwermetalle Komplexverbindungen, von denen besonders die Komplexe von Elementen der Nebengruppen Zink, Germanium und Arsen viel stabiler sind, als die entsprechenden ÄDTA-Verbindungen. Da Unithiol mit den Erdalkalimetallen sowie mit Lanthan nicht reagiert, kann man es zum Maskieren von Zn, Cd, Hg, Pb, Sn, As, Sb und Bi bei der komplexometrischen Titration von Erdalkalimetallen und Lanthan verwenden. Nickel und Mangan (in Lösung von Hydroxylamin und Triäthanolamin) werden aus ihren ÄDTA-Verbindungen durch Unithiol nicht verdrängt, so daß sie in Gegenwart von oben erwähnten Schwermetallen bestimmt werden können. — *Ausführung. Bestimmung von Ca oder Mg neben Zn, Pb oder Bi.* Man versetzt 20 ml der zu untersuchenden (etwa 0,1%) Lösung mit 20 ml wäßriger 2%iger Unithiollösung und 5—10 ml Ammoniakpuffer p_H 10, verdünnt mit Wasser auf 100 ml und titriert nach Zusatz von Eriochromschwarzindicator mit 0,1 n ÄDTA-Lösung bis zum Farbumschlag Weinrot-Blau. — *Die Bestimmung von Sr oder Ba* neben *Zn, Pb oder Bi* erfolgt ähnlich, nur werden an Stelle der Pufferlösung 5—10 ml 25%iges Ammoniak zugegeben und als Indicator dient ein Gemisch von Kresolphthalexon-Diamino-

grün B-Methylrot-NaCl (1:0,5:0,05:15) (Farbumschlag Violett-Grün). — *Mn-Bestimmung neben Zn oder Pb.* 10 ml der zu untersuchenden (0,1—0,01 n) Lösung werden mit 0,1—1,0 g Hydroxylamin, 1—5 ml 30%igem Triäthanolamin, 5—10 ml Ammoniakpuffer p_H 10, einer Messerspitze Eriochromschwarzindicator und Wasser zu 100 ml versetzt und mit 0,1—0,01 n ÄDTA-Lösung bis zum Farbumschlag Weinrot-Blau titriert (der Verbrauch entspricht der Summe der Metalle). Dann gibt man 10 ml 2—0,2%ige Unithiollösung zu und titriert das freigewordene ÄDTA mit $MnSO_4$-Maßlösung bis zum Farbumschlag Blau-Schmutzigrot. — Bei der *Bestimmung von Ni neben Zn oder Pb* unterbleibt der Zusatz von Hydroxylamin und Triäthanolamin. — *Nebeneinanderbestimmung von Zn und Ca oder Mg.* Man bestimmt zunächst Ca bzw. Mg wie oben angegeben, versetzt die austitrierte Lösung mit 1—5 ml 30%igem Wasserstoffperoxid und titriert das freigewordene Zn mit ÄDTA-Lösung bis zur Blaufärbung.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 656—660 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Univ. Leningrad (UdSSR). O. Gautsch

Über das „Vergrößerungsverfahren" bei photometrischen Ultramikrotitrationen mit lichtelektrischer Endpunktsbestimmung berichten J. Mika und B. Szopory[1] in einer ausführlichen Mitteilung. Das Prinzip des „Vergrößerungsverfahrens" besteht darin, daß man eine Blindprobe mit verhältnismäßig großem Volumen mit einer konz. Meßlösung so lange titriert, bis sie mit der Probelösung in einer Capillarküvette gleiche Extinktion zeigt. Dadurch ist es möglich, Mikrogrammengen zu bestimmen. Nach einer theoretischen Betrachtung der Fehlerquellen geben die Verfasser zunächst eine eingehende Darstellung der Photometeranordnung, der Küvettenhalterung, der Capillarküvette, des Ultramikromeßkolbens und der Mikropipette (Abbildung im Original). Als Analysenbeispiel wird die photometrische *Bestimmung von Titan mit Wasserstoffperoxid* angegeben. Man gibt zu 0,2 ml der Probelösung, die 0,8—60 μg TiO_2 enthält, die bekannten Reagenslösungen und füllt zur Marke (0,5 ml) auf. Man mißt die Extinktion und gibt dann in die Blindprobe der „Makroküvette" so lange eine genau eingestellte konz. Titanlösung, bis beide Küvetten gleiche Extinktion ergeben. Die Schichtdicke der Capillarküvette und der großvolumigen Vergleichsküvette beträgt im angeführten Beispiel 30 mm. Bis zu 30 μg TiO_2 ist die Genauigkeit nach dem angegebenen „Vergrößerungsverfahren" $\pm$ 1%. Die Verff. weisen besonders darauf hin, daß sowohl kleine Konzentrationen als auch hohe Konzentrationen, wo das Beersche Gesetz nicht mehr gültig ist, nach dem beschriebenen Verfahren mit geringem Fehler bestimmbar sind.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 729—749. Lehrkanzel für Chemie, Techn. Univ. Schwerind., Miskolc (Ungarn). H. Specker

Die Ionenaustausch-Eigenschaften von Silicagel wurden von S. Ahrland, I. Grenthe und B. Norén[1] für eine Reihe von Kationen untersucht. — *Ergebnisse.* 1. Für ein mit H^+-Ionen nicht gesättigtes Gel hängt die Adsorption von der Herstellungsweise des Gels ab. 2. Bei einem mit H^+-Ionen gesätt. Gel stimmen die Adsorptionsisothermen auch für Substanzen verschiedener Herkunft überein (untersucht am Beispiel der Uranyladsorption). 3. Die Titrationskurven H^+-gesätt. Gele entsprechen denen schwach saurer Ionenaustauscher. 4. Die bei der Adsorption von Metallionen an einem H^+-gesätt. Gel freigesetzte H^+-Menge ist der Menge der adsorbierten Ionen äquivalent. 5. Das Massenwirkungsgesetz ist für die Austauschreaktion angenähert gültig. 6. Die Adsorption der Metallionen hängt stark vom p_H-Wert der Lösung ab, so daß bei Wahl geeigneter Bedingungen Kationentrennungen möglich sind. 7. Für die Affinitäten verschiedener Ionen zum Gel gilt die Reihenfolge: $Zr^{IV} > U^{IV} \approx Pu^{IV} > U^{VI} > Gd > Ca \approx Ba \approx Na$. 8. Die

Austauschkapazität beträgt 1,2—1,4 mÄq/g Gel. 9. Leicht hydrolysierbare Kationen, wie Zr^{IV}, U^{IV} und Pu^{IV} werden nur langsam adsorbiert, während bei Na^+, Ca^{2+}, Gd^{3+}, UO_2^{2+} schon nach 5 min mehr als 95% des Endwertes aufgenommen sind.

[1] Acta chem. scand. **14**, 1059—1076 (1960). Chem. Inst., Univ. Lund (Schweden). K. H. Neeb

Über die Charakteristik einer Borcarbidelektrode berichten T. R. Mueller und R. N. Adams[1]. Es werden anorganische und organische Ion-Ion und Molekül-Ion-Oxydationen und -Reduktionen sowie Metallabscheidungen untersucht. Allgemein sind die Restströme gering, die Halbstufenpotentiale sind reproduzierbar und stimmen mit Literaturangaben innerhalb weniger Millivolt überein. Spitzenströme können mit einer Genauigkeit von etwa 1% gemessen werden. Die B_4C-Elektrode kann als „inerte" Elektrode angesehen werden.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 467—479 (1960). Dep. Chem., Univ. Lawrence, Kan. (USA). R. Fresenius

Ein einfach bedienbares Gerät, welches zur Konstanthaltung von pH-Werten dient und damit auch besonders gut zur Registrierung von p_H-Änderungen mit der Zeit (auf Grund des automatisch zur Konstanthaltung zugegebenen Verbrauchs an Maßlösung) geeignet ist, hat K. I. Wood[1] entwickelt. Das Gerät ist auf der Schaltung von M. G. Scroggie[2] aufgebaut, die verbessert und ergänzt wird. Es arbeitet nach einer Nullmethode gegenüber einem eingestellten Sollwert, kann aber auch als p_H-Meter direkt verwendet werden für den Bereich 0—13 (0—60° C) bzw. für 0—1300 mV. Das Asymmetriepotential kann in weiten Grenzen eingestellt werden. Empfohlen wird die Verwendung von Glaselektroden nicht allzuhohen Widerstands. Bei Anschluß eines Meßkettenphantoms von 10^8 Ohm wandert die Anzeige des über einen Spannungsstabilisator gespeisten Geräts (für Netzanschluß) in 24 Std nur um Δp_H 0,01, in 3 Std höchstens um Δp_H 0,003, wie an einem Registogramm gezeigt ist. — Das Gerät und seine Funktion sind ausführlich beschrieben.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 537—540 (1960). Div. of Protein Chem., C.S.I.R.O. Wool Res. Lab., Parkville, Victoria (Australien). — [2] Wireless World **58**, 14 (1952). K. Cruse

Eine Verbesserung der Apparatur zur quantitativen Destillation wasserdampfflüchtiger Stoffe beschreibt R. Antonacopoulos[1]. Das Reaktionsgefäß ist in den Wasserdampfentwickler eingesetzt, so daß der Wasserdampf erst nach Siedebeginn in das Untersuchungsmaterial eingeleitet werden kann. Diese Verbesserung führt nach Angaben des Verf. zu kürzeren Destillationszeiten mit besseren Ausbeuten bei gleichzeitiger Einhaltung gleichmäßiger Reaktionsbedingungen.

Diese Apparatur läßt sich nach weiteren Angaben von N. Antonacopoulos[2] auch für die *Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl* verwenden, wenn ein Trichterrohr eingesetzt wird. Der Verf. beschreibt im Original die Konstruktion und Bedienung des Apparates.

[1] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **113**, 113—116 (1960). Bundesforschungsanst. f. Fischerei, Hamburg. — [2] Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **113**, 116—117 (1960). Klaus Brodersen

Eine Gasabsorptionsvorrichtung, die nur 0,5 ml Absorptionsflüssigkeit enthält, aber eine Berührungsfläche zwischen Gas und Flüssigkeit von 150 cm^2 bietet, beschreibt I. Holm-Jensen[1] (vgl. Abb. 1). Sie besteht aus einer waagerecht angebrachten Spirale (*A*) mit 7 Windungen (Rohrlänge 160 cm, ⌀ 0,32 cm), durch

die das Probegas von unten mit einer Geschwindigkeit von 15 ml/min strömt. Am unteren Ende befindet sich eine Parallelcapillare mit Elektroden (*B*), die zur *konduktometrischen Bestimmung von Kohlendioxid in Luft* verwendet werden. Als

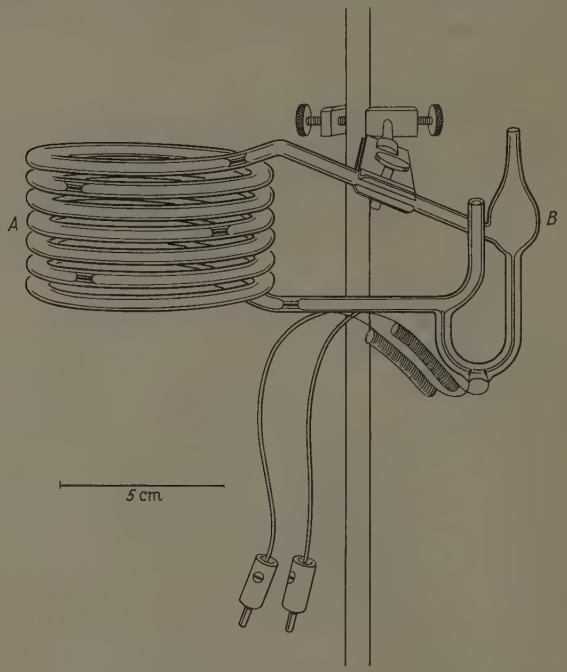


Abb. 1. Eine Gasabsorptionsvorrichtung nach Holm-Jensen

Absorptionsflüssigkeit dient 0,05 m Strontiumhydroxidlösung. Der Verf. beschreibt die Konstruktion und die Anwendungen des Apparates.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 13—27 (1960). Pharm. Inst. Univ. Aarhus (Dänemark). Klaus Brodersen

II. Analyse anorganischer Stoffe

Eine Natriumbestimmung mit Hilfe der Atom-Absorptionsspektroskopie beschreibt J. W. Robinson[1]. Bekanntlich wird die flammenspektrometrische Natriumbestimmung von anderen Alkalimetallen gestört und ist weiterhin abhängig von den Anionen der Lösung. Die Atom-Absorptionsspektroskopie zeigt diese Störungen im allgemeinen nicht. Diese Vorteile lassen sich im Falle der Natriumbestimmung wegen der starken eigenen Emission in der durchstrahlten Flamme nicht voll ausschöpfen, da diese eigene Strahlung in der Flamme die üblichen Fehler der Flammenspektrometrie in den Analysengang mit hereinbringt. Um diese Eigenstrahlung auszuschalten, wird die emittierte Natriumlinie der Hohlkathode

($\lambda = 589{,}0$ nm) vor dem Durchgang durch die Flamme durch einen Modulator zerhackt und der Empfänger auf gleiche Frequenz geschaltet. Dadurch wird die kontinuierliche Emission der Flamme vom Empfänger nicht gemessen und eliminiert. Die mitgeteilten Ergebnisse bis zu 500fachem Überschuß von Kalium und Lithium sind sehr befriedigend. Die Arbeit enthält die Eichgeraden für 0—10, 0—100 und 0—1000 ppm Natrium, ferner eine schematische Darstellung der verwendeten Apparatur.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 458—461 (1960). Esso Res. Lab. Esso Standard, Div. Humble Oil and Refining Co., Baton Rouge, La. (USA).

H. Specker

Eine Methode zur Kaliumbestimmung auf Grund seiner natürlichen Radioaktivität geben M. I. Pavlova und T. M. Chrenkova[1]. Um bisher schlecht meßbare Kaliumkonzentrationen (hohe und niedrige) erfassen zu können, wird eine aus mehreren Zählrohren (parallele Schaltung) zusammengesetzte Apparatur verwendet, die zur Löschung von Entladungen hochohmige Widerstände enthält. Als Standard dient reinstes Kaliumchlorid, das genau wie die Probe in einer über den Zählrohren angeordneten Küvette ausgezählt wird. Die geometrische Anordnung sowie Schichtdicken der Materialien sind so gewählt, daß die gemessenen Aktivitätsraten der Kaliumkonzentration proportional sind. Auf diese Weise können Konzentrationen von 0,05% aufwärts in rund 3 Std mit 1% statistischer Genauigkeit gemessen werden. Bei 10% K beträgt die Meßzeit für die gleiche Genauigkeit nur 10 min, bei 50% Kalium 2 min.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 1201—1202 (1960) [Russisch]. O. Gautsch

Die komplexometrische Bestimmung des Kaliums neben Ammonium. A. Holasek, H. Lieb und M. Pećar[1] arbeiteten eine Methode aus, die es ermöglicht, *Kalium als Kaliumhexanitritokobalt(III)* im Harn zu bestimmen. Störendes Ammonium wird mit Formaldehyd beseitigt, wobei Hexamethylentetramin entsteht, welches seinerseits aber auch mit dem Kaliumreagens Niederschläge bilden kann. Versuche ergaben, daß es am günstigen ist, wenn die Probe vor Zusatz des Fällungsmittels etwa 10%ig an Formaldehyd gemacht wird, wodurch etwa 700 µg Ammonium in 2 ml Probelösung maskiert werden können. Ist die Ammoniumsalzkonzentration höher, so erhält man auch dann Kalium-Überwerte, wenn bei gleichem Probenvolumen mehr Formaldehyd verwendet wird. Dies ist auf das Mitfällen von Hexamethylentetramin zurückzuführen. In diesem Falle verdünnt man die Probe, wobei die Kaliumkonzentration nicht unter 0,0017 n absinken darf. Kommt man dabei nicht unter eine 0,02 n Konzentration an Ammonium, so muß man zu seiner Beseitigung auf das langwierige Abdampfen zurückgreifen. — *Ausführung.* In einem siliconierten Becherglas werden 2 ml Probe mit 1 ml 30 bis 40%igem Formaldehyd, 0,5 ml Natriumacetatlösung (50 g in 100 ml Wasser) und 1 ml Fällungsreagens (3 g Natriumhexanitritokobaltat(III) und 0,1 g Natriumnitrit in 10 ml Wasser) versetzt. Unter Kühlung läßt man über Nacht stehen, filtriert dann durch ein Filterstäbchen B2 und wäscht zweimal mit 2—3 ml gekühltem Wasser, indem man aus einer Pipette die Waschflüssigkeit an der Gefäßwand und dem Filterstäbchen entlangfließen läßt und kräftig schwenkt. Der Niederschlag wird in 1 ml 1 n Salzsäure, etwa 4 ml Wasser und etwas Harnstoff unter Kochen gelöst. Nach Auswaschen des Stäbchens mit Wasser und Ausblasen wird die Lösung (etwa 15 ml) mit 0,5 ml Natriumacetatlösung versetzt und zum Sieden erhitzt. Nach Zufügen von einigen Ascorbinsäurekristallen, 2 Tr. Kupfer-ÄDTA-Lösung (durch Titration von 5 ml der 0,1 m Kupfersulfatlösung mit 0,1 m ÄDTA-Lösung wird das Mischungsverhältnis beider Lösungen ermittelt) und 2 bis

4 Tr. PAN-Lösung (0,05 g α-Pyridylazo-β-naphthol in 100 ml Äthylalkohol) titriert man mit 0,001 m ÄDTA-Lösung bis zum Umschlag von Violett nach Gelb.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 750—754. Med.-chem. Inst., Pregl-Lab., Univ. Graz (Österreich). ANNEMARIE HOLLSTEIN

Kupfer. *Zweiwertiges Kupfer in Spuren* läßt sich nach Feststellungen von M. WROŃSKI[1] in einfacher Weise mit Hilfe von Oxinblau[2] in alkalischer Lösung titrieren. Die Methode nutzt die Tatsache, daß Cu^{2+}-Ionen mit Oxinblau in alkalischer Lösung einen schwach rötlich gefärbten, in Verdünnung praktisch farblosen Komplex $[(C_{23}H_{14}O_4N)_2Cu]$ bilden; das Titrationsende wird dadurch angezeigt, daß die blaue Farbe des Oxinblaus bestehen bleibt. Zn^{2+}-, Cd^{2+}-, Pb^{2+}-, Co^{2+}- und Mg^{2+}-Ionen stören die Titration nicht, auch wenn sie in 100fachem und selbst 1000fachem Überschuß gegenüber dem Kupfer zugegen sind. Ag^{+}-Ionen sind in noch größerem Überschuß zulässig; bei Anwesenheit von Hg^{2+}-Ionen muß Kaliumjodid zur Maskierung zugefügt werden (z. B. bei 5 mg Hg^{2+} 3 ml n KJ-Lösung). — *Ausführung.* Zur 1—20 μg Cu^{2+} aufweisenden Probe setzt man 5 ml 1 n Ammoniaklösung und verdünnt mit bidest. Wasser auf etwa 50 ml. Dann titriert man mit der Oxinblaulösung, die 19,3 mg Farbstoff in 1 Liter 80%igem Äthanol enthält. 1 ml dieser haltbaren Lösung entspricht 1,65 μg Cu. Der Endpunkt der Titration ist gegeben, wenn eine mit der Blindprobe übereinstimmende Blaufärbung erreicht ist. Die Blindprobe bereitet man durch Zugabe von soviel Oxinblaulösung zu 50 ml 0,1 n Ammoniak, daß eine schwache, aber deutliche Blaufärbung erzielt wird. Die Analysenfehler betragen etwa 3%. — Etwa 0,004% *Kupfer in Silber* lassen sich nach dieser Methode bestimmen.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 597—599 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. f. chem. Technol. Univ. Łódź (Polen). — [2] WROŃSKI, M.: Chem. analit. (Warszawa) **4**, 641 (1959). H. FREYTAG

Für den elektronenmikroskopischen Nachweis von Kupferspuren nach E. WIESENBERGER[1] wird auf der Mikroskopblende elektrolytisch Kupfer abgeschieden und anschließend mit Pikrolonsäure umgesetzt. Die charakteristischen Kristalle sind zum Nachweis bis zu $5 \cdot 10^{-11}$ g Kupfer geeignet. — *Ausführung.* Ein elektrisch leitender Kohlefilm wird auf der Objektträgerblende angebracht und derart mit Kollodiumlack bedeckt, daß ein dreieckiger Ausschnitt (mit etwa 20 μ Kantenlänge) frei bleibt. Eine verstellbar darüber angebrachte Platinöse dient zur Aufnahme eines 1 μl-Tröpfchens der schwefelsauren Kupferlösung. Die beiden Teile werden in eine Feuchtkammer (Plexiglas mit befeuchteten Papierstreifen behängt) gebracht. Durch Senken der Platinöse wird der Stromfluß in Gang gesetzt. Die Elektrolyse wird unter einem Lichtmikroskop vorgenommen. Durch eine ca. 6minütige Elektrolyse bei einer Stromdichte von $5 \cdot 10^{-3}$ A/cm² wird das Kupfer auf einer Fläche von 0,00020 mm² abgeschieden und mit 1 μl einer bei Zimmertemperatur gesätt. Pikrolonsäurelösung auf der Platinöse während 30 sec umgesetzt. Sowohl die Kupfer- als auch die Pikrolonatkristalle werden mit dest. Wasser gewaschen. Hierzu werden mehrmals kleinste Wassertröpfchen mit einem Glasfaden auf einer Präparatseite zugeführt und auf der gegenüberliegenden Seite mit einer Capillare mit der gleichen Geschwindigkeit abgezogen.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 946—960. Abt. Elektronenmikroskopie, Freie Univ. Berlin und Fritz-Haber-Inst. der Max-Planck-Ges. Berlin-Dahlem. S. PRAKASCH

Zur Darstellung von hochspezifischem ^{64}Cu, ^{65}Ni und ^{56}Mn nutzen H. EBIHARA und K. YOSHIHARA[1] die Szilard-Chalmers-Reaktion bei den betreffenden Metalloxinaten aus. Die im Reaktor bestrahlten wasserfreien Oxinate werden in

einem geeigneten, mit Wasser nicht mischbaren organischen Solvens gelöst und anschließend mit Michaelis-Pufferlösung variablen p_H-Wertes durchgeschüttelt, wobei die durch Szilard-Chalmers-Reaktion gebildeten freien Metallionen in die wäßrige Phase übergehen. Die gesamte, in der wäßrigen Phase vorhandene Menge an dem betreffenden Metall wird colorimetrisch bestimmt; aus den spezifischen Aktivitäten beider Phasen werden die bei der Operation erzielten Anreicherungsfaktoren errechnet, die für ^{64}Cu bei 231 (Extraktion mit Pufferlösung p_H 11) bzw. bei 244 (Extraktion mit 15 n Ammoniaklösung), für ^{65}Ni bei 10^5 (Extraktion mit 0,5 n Natronlauge) und für ^{56}Mn bei 10^3 (Extraktion mit Pufferlösung p_H 8—9) liegen.

[1] Jap. Analyst **9**, 815—821 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Japan Atomic Energy Res. Inst. (Japan). K. H. Neeb

Zur Bestimmung kleiner Mengen (0,2—0,005 mg) Silber und Quecksilber(II) schlägt M. Wroński[1] die Titration mit *Thiofluoresceinlösung* vor. Die Methode beruht darauf, daß alkalische Thiofluoresceinlösungen durch Ag^+- oder Hg^{2+}-Ionen infolge Bildung wenig dissoziierter farbloser Komplexe entfärbt werden. Fügt man daher einer Ag^+- oder Hg^{2+}-Lösung eine Thiofluoresceinlösung zu, so tritt die Blaufärbung erst dann ein, wenn die Metallionen durch das Thiofluorescein gebunden worden sind. — *Ausführung.* Die etwa 10^{-4} n Meßflüssigkeit bereitet man durch Auflösen von ca. 5 mg Thiofluorescein in 100 ml 2%iger Äthanolaminlösung und Filtrieren. Die Lösung ist lichtempfindlich und muß daher in dunkler Flasche aufbewahrt werden. Den Titer der Lösung überprüft man jeweils unmittelbar vor Gebrauch mit Hilfe von Silber- oder Quecksilber(II)-salzlösungen von bekanntem Gehalt. Zur Bestimmung selbst versetzt man die 0,005—0,2 mg Ag^+ und Hg^{2+} enthaltende Lösung in einem Colorimeterzylinder mit 5 ml n Ammoniaklösung, verdünnt zu 50 ml und titriert mit der Thiofluoresceinlösung bis zur schwach blauen Färbung. In einer Blindprobe ermittelt man jene Menge der Maßflüssigkeit, die die gleiche Blaufärbung hervorruft. Sie beträgt etwa 0,2 ml und wird vom Titrationsergebnis abgezogen. Außer Au^{3+} haben keine anderen Ionen einen Einfluß auf die Titration, falls sie nicht in großen Mengen vorhanden sind. Man kann aber auch große Mengen von Schwermetallionen mit ÄDTA in stöchiometrischer Menge unschädlich machen. Kupferionen sollen wegen ihrer Eigenfarbe höchstens in der Konzentration 0,05 mMol zugegen sein. — Zur Bestimmung von *Silber neben Quecksilber(II)* gibt man zur neutralen oder schwach sauren Probelösung 0,3 ml Allylalkohol, nach 5 min 1 ml 0,1 n Na-ÄDTA-Lösung, 5 ml n Ammoniaklösung und verdünnt auf 50 ml. Die Titration mit Thiofluoresceinlösung liefert die Menge an Ag^+-Ionen, da in diesem Falle die Hg^{2+}-Ionen durch Anlagerung an die Doppelbindung des Allylalkohols und die zusätzliche Bildung eines Komplexes mit ÄDTA maskiert werden. Die Silberbestimmung wird hiervon nicht berührt. Man subtrahiert die Menge der verbrauchten Thiofluoresceinlösung von der durch die Ag^+ und Hg^{2+}-Ionen gemeinsam verbrauchten. Die mittlere Abweichung vom Sollwert beträgt 3%.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 289—291 (1960) [Polnisch]. (Mit dtsch. Zus.fass.) Inst. chem. Technol., Univ. Łódź (Polen). H. Freytag

Die papierchromatographische Trennung von Silber-, Blei- und Quecksilber(II)-ionen in Gegenwart von β,β'-Diaminodiäthyläther-N,N'-tetraessigsäure (DDTE, Geigy) als Komplexbildner haben P.-E. Wenger, J. Kapétanidis und W. von Janstein[1] in Abhängigkeit vom p_H-Wert untersucht und dabei festgestellt, daß die Kationen bei p_H-Werten über 8 sämtlich anodisch wandern, Pb- und Hg-Ionen bereits bei niedrigeren p_H-Werten, wogegen Ag-Ionen sich kathodisch

und mit starker Schleppenbildung bewegen. Die Wanderweiten liegen aber in jedem Fall derart, daß nur binäre Gemische getrennt werden können. — Gearbeitet wird auf horizontalem Papierbogen (Whatman Nr. 1) bei 20° C (Wasserkühlung) zwischen Polyäthylenfolie und Glasplatte (mit Desicote hydrophobiert) mit 21,5 V/cm für 30 min mit 0,1 m Pufferlösung, zu deren Herstellung $0{,}03363 \cdot V$ g (V = Endvolumen) DDTE in etwas Wasser gelöst, mit konz. Kalilauge auf den gewünschten p_H-Wert eingestellt, mit $0{,}5 \cdot V$ ml konz. Pufferlösung des gleichen p_H-Wertes verdünnt und auf das Endvolumen V aufgefüllt wird. Die Zonen werden nach dem Trocknen des Papiers mit verd. Ammoniumsulfidlösung sichtbar gemacht. Die 0,005 ml-Proben werden als Lösungen der Nitrate aufgetragen (etwa 16 g/l).

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 961—966. Lab. Chim. Minérale, Analyt. et Microchim., Univ. Genf (Schweiz). K. Cruse

Zum mikroskopischen Nachweis einiger zweiwertiger Kationen eignet sich nach S. I. Gusev, V. I. Kumov und Z. A. Bitovt[1] der von Gusev und Mitarb.[2] für die quantitative Bestimmung von Magnesium, Kupfer und Beryllium empfohlene *β-Hydroxynaphthaldehyd* $C_{11}H_7O_2$ (I). Der Nachweis wird allgemein wie folgt durchgeführt: Zu 0,5 ml der leicht erwärmten Probelösung gibt man 0,5—1,0 ml einer 2%igen Lösung von I in Äthanol. (Zum Nachweis einiger Kationen erhitzt man jetzt zum Sieden!) Dann versetzt man mit 1 Tr. 1 n Natronlauge und untersucht die beim Erkalten sich abscheidenden Kristalle unter dem Mikroskop. Es lassen sich so nachweisen [in Klammern Erfassungsgrenze (μg/ml) und Grenzkonzentration]: *Kupfer* (32; 1:32000), *Beryllium* (8; 1:128000), *Magnesium* (15; 1:64000), *Calcium* (8; 1:128000), *Strontium* (wenig empfindlich; keine Zahlenangaben), *Zink* (32; 1:32000), *Mangan* (32; 1:32000), *Kobalt* und *Nickel* (16; 1:64000). Magnesium und Calcium lassen sich neben Strontium in der Kälte nachweisen, wenn letzteres in nicht mehr als der 2,6- bzw. 6fachen Menge vorliegt. Beryllium kann neben der 5fachen Menge Cu nachgewiesen werden (Anwendung zum Be-Nachweis in Bronze und Stahl).

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 746—747 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Medizin. Inst., Perm (UdSSR). — [2] Gusev, S. I., u. V. I. Kumov: Ž. anal. Chim. **10**, 349 (1955) (mit A. M. Stroganova); **11**, 303 (1956); **12**, 55 (1957) (mit E. V. Sokolova); vgl. diese Z. **152**, 278 (1956); **155**, 126 (1957); **158**, 283 (1957).
H. Wunderlich

Magnesium. M. Mára, R. Palouš und V. Pavelka[1] verwenden die von ihnen für die Kaliumbestimmung beschriebene Methode[2] nun auch zur *Bestimmung von Magnesium*. Die Methode beruht auf der colorimetrischen Bestimmung der Entfärbung der gelben Dilitursäure bei der Salzbildung. In Gemischen von K^+ und Mg^{2+} kann eines der beiden bestimmt werden, wenn die Konzentration des anderen bekannt ist.

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **25**, 2240—2241 (1960). Lab. spez. Mikrobiol. u. Immunol. u. Inst. Fernstudium d. Lehrer, Prag (ČSSR). — [2] Palouš, R., V. Pavelka u. M. Mára: Naturwissenschaften **45**, 627 (1958); Collect. czechoslov. chem. Commun. **24**, 3910 (1959); vgl. diese Z. **171**, 434 (1959/60); **175**, 360 (1960).
L. J. Ottendorfer

Ein empfindliches und spezifisches Reagens zum Nachweis von Calcium stellen R. A. Close und T. S. West[1] durch Diazotieren von 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure und Kuppeln des Reaktionsproduktes mit sich selbst dar. Mit der Verbindung, *Calcichrome*, können bei p_H 13 noch 0,25 μg Ca bei einer Verdünnung von 1:1000000 erkannt werden, auch neben größeren Mengen der anderen Erdalkalien. Die Störung durch einige Schwermetalle kann mit Aceton, welches mit

H_2S gesättigt ist, beseitigt werden. Die Verbindung ist weiterhin als Indicator für die komplexometrische Titration von *Calcium neben Barium mit trans-1,2-Diaminocyclohexantetraessigsäure (CDTA)* geeignet. Weniger gut gelingt die Bestimmung neben Magnesium. Strontium wird mit Ammoniumsulfat ausgefällt, die Titration liefert dann aber nur angenäherte Werte. — *Arbeitsvorschriften. Nachweis von Calcium.* 4—5 Tr. der Probelösung versetzt man auf der Tüpfelplatte mit 1—2 Tr. 0,1 n Natronlauge und 1 Tr. 0,1%iger wäßriger Calcichromelösung (siehe unten). Bei Gegenwart von Ca tritt Rotfärbung auf. Ein Blindversuch mit 4—5 Tr. dest. Wasser muß Blaufärbung ergeben. — Sind störende Ionen vorhanden, so gibt man zu 1 ml der Probelösung 0,5 ml Aceton, welches mit trockenem H_2S gesättigt ist und 0,2 ml 1 n Natronlauge, schüttelt 10 sec und zentrifugiert. 5 Tr. der klaren Lösung versetzt man auf der Tüpfelplatte mit 1 Tr. 0,1 n Natronlauge und 1 Tr. Reagenslösung, mischt und vergleicht nach 10 sec die Farbe mit einer Blindlösung. — *Titration von Calcium neben Barium.* 10 ml der Probelösung, die etwa $2 \cdot 10^{-2}$ m an Ca sein soll, verdünnt man auf 100 ml, gibt 10 ml 1 n Natronlauge und 3 Tr. 0,5%ige Calcichromelösung hinzu und titriert mit 0,02 m CDTA-Lösung (siehe unten) bis zum Umschlag nach Blau. — *Titration von Calcium neben Strontium.* Man verdünnt die Probelösung auf etwa 50 ml, fällt bei Siedehitze innerhalb von 2 min mit 5 ml 0,2 m Ammoniumsulfatlösung, hält 10 min heiß, fügt nach 30 min 20 ml Aceton, 6 ml 1 n Natronlauge und 4—5 Tr. Indicatorlösung hinzu und titriert. — *Darstellung der 0,02 m CDTA*-Lösung. Man verdünnt eine Lösung von 6,88 g der freien Säure in 50 ml 1 n Natronlauge zum Liter und stellt gegen eine 0,02 m Calciumchloridlösung ein. — *Synthese von Calcichrome.* Man versetzt 500 ml eisgekühlte 5 n Salzsäure unter Rühren mit 23 ml 30%iger Natriumnitritlösung und innerhalb von 15 min mit einer Suspension von 37 g des Sesquihydratmononatriumsalzes der 1-Amino-8-naphthol-3,6-disulfonsäure in 150 ml Wasser, rührt 30 min und gießt die Suspension unter Rühren in 1 Liter kalte 4 n Natronlauge. Man rührt 30 min, säuert mit konz. Salzsäure eben an, filtriert nach 12 Std und trocknet über Ätznatron. Zur Reinigung rührt man das Rohprodukt mit 1 Liter Äthanol, leitet gasförmigen Chlorwasserstoff hindurch, filtriert, engt im Vakuum auf dem Wasserbad ein, filtriert die ausgeschiedene Verbindung und trocknet im Vakuum über Ätznatron.

[1] Talanta (London) **5**, 221—230 (1960). Chem. Dpt., Univ. Birmingham (England). G. Denk

Calcium und Magnesium bilden mit Azofarbstoffen vom Typ des „Eriochromschwarz T" Chelatkomplexe, wenn mindestens 2 Hydroxylgruppen oder an Stelle einer Hydroxylgruppe eine Carboxylgruppe in o-Stellung zur Azogruppe vorhanden sind, berichten H. Diehl und J. Ellingboe[1]. Die Verff. haben 26 verschiedene Azofarbstoffe auf ihre Brauchbarkeit als Indicatoren bei ÄDTA-Titrationen hin untersucht und gefunden, daß nur eine Hydroxylgruppe zur Chelatbildung nicht ausreicht. In allen Fällen bildet Magnesium stabilere Komplexe als das Calcium. Die Di-o-Hydroxyazofarbstoffe bilden jeweils die beständigsten Chelate. In jedem Falle werden 1:1-Verbindungen gebildet; lediglich beim 1-(2′-Hydroxy-1′-naphthylenazo)-2-hydroxy-5-phenylbenzol bildet sich ein Chelat mit 2:1-Verhältnis zusätzlich zum 1:1-Chelat, wenn als Lösungsmittel Wasser-Aceton (80:20) verwendet wird.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1120—1123 (1960). Dep. Chem., Iowa State Univ., Ames, Iowa (USA). Klaus Brodersen

Einen neuen Indicator für die Titration von Calcium plus Magnesium mit ÄDTA-Lösung, der bessere Eigenschaften haben soll als das übliche Eriochromschwarz T, beschreiben F. Lindstrom und H. Diehl[1]: „Calmagit" [*1-(1-Hydroxy-*

4-methyl-2-phenylazo)-2-naphthol-4-sulfonsäure]. Der neue Indicator ist auch in wäßrigen Lösungen unbegrenzt stabil und erlaubt eine bessere Endpunktserkennung, weil die Säuredissoziationskonstanten günstiger liegen als beim Eriochromschwarz T. Die Herstellung des Indicators ist im Original beschrieben.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1123—1127 (1960). Clemson Coll., Clemson, S. C., und State Univ., Ames, Iowa (USA). KLAUS BRODERSEN

Zur komplexometrischen Bestimmung von Calcium und Magnesium neben Alumium, Eisen und Titan maskieren Z. ZALESSKY, J. DEBRAS-GUEDON und I. A. VOINOVITCH[1] diese Elemente mit Weinsäure und Triäthanolamin und titrieren dann Calcium gegen Calcein und Calcium + Magnesium gegen Eriochromschwarz T als Indicator. Das Verfahren wird zur *Analyse von Silicaten* verwendet. — *Ausführung.* 1 g der Probe schließt man bei etwa 240° C mit Flußsäure-Schwefelsäure auf, wobei man insgesamt 3mal Flußsäure zugibt, dampft zur Trockne ein, löst den Rückstand bei Siedehitze mit Wasser und 10 ml Salzsäure (D 1,19) wieder auf und verdünnt nach dem Abkühlen im Meßkolben auf 250 ml. — *Calcium.* 25 ml dieser Lösung mit mindestens 0,30 mg CaO versetzt man nach dem Verdünnen auf 50 ml mit 10 ml 2%iger Weinsäurelösung, 10 ml 4 n Kalilauge und 100 mg Indicatormischung (0,1 g Calcein + 100 g NaCl) und titriert mit 0,01 oder 0,05 m ÄDTA-Lösung bis zum Umschlag von Gelbgrün nach Rosa. Der Gehalt an Fe und Ti soll nicht über 10 bzw. 5 mg liegen. — *Calcium + Magnesium.* 25 ml der Probelösung verdünnt man auf 50 ml, gibt unter Umschütteln 10 ml 2%ige Weinsäurelösung, 10—15 ml Triäthanolamin, 10 ml Ammoniak (D 0,92) und 1 g Indicatormischung (0,3 g Eriochromschwarz T + 100 g NH_4Cl) hinzu und titriert mit 0,05 m ÄDTA-Lösung bis zum Umschlag von Rotviolett nach Blauviolett. Die Farbänderung ist nicht sehr gut zu erkennen. Enthält die Lösung weniger als 5 mg MgO, so setzt man vor der Titration 5 ml einer Lösung mit 1 g MgO/Liter hinzu.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 523—530 (1960). Lab. Chim., Centre Nat. d'Études et de Rech. Céramiques, Paris (Frankreich). G. DENK

Zur selektiven Abtrennung von radioaktivem Strontium ist nach K. H. LIESER und W. HILD[1] der Ionenaustausch an oberflächlich auf Silicagel niedergeschlagenem Bariumsulfat geeignet. Ba^{2+}- und Sr^{2+}-Ionen werden an diesem Präparat in hohem Maße ausgetauscht, Ca^{2+}-Ionen dagegen nur so lange aufgenommen, bis ein sehr niedrig liegender Sättigungswert erreicht ist; ein- und dreiwertige Ionen werden nicht in merklichem Umfang ausgetauscht. Bei der Prüfung des Verfahrens mit Leitungswasserproben, die trägerfreie Mengen an ^{89}Sr bzw. $^{90}Sr/^{90}Y$ enthielten, wurde für die Sr-Aktivität ein Dekontaminierungsfaktor von $> 10^5$ gefunden, während die Ca-Konzentration praktisch unverändert blieb. Das im oberen Teil der Säule ausfallende $Fe(OH)_3$ hielt außerdem noch einen großen Teil des ^{90}Y zurück.

[1] Naturwissenschaften **47**, 494—495 (1960). Zintl-Institut f. Anorg. u. Physikal. Chem. der Techn. Hochsch. Darmstadt. K. H. NEEB

Bei der komplexometrischen Bestimmung von Strontium und Barium verwendet L. A. VOLF[1] *„Unithiol"* (Natrium-dimercaptopropansulfamat[2]) zur Maskierung von Zink, Cadmium, Quecksilber, Blei und Zinn. Als Metallindicator wird „Kresolphthalexon" (3,3'Bis-[N,N-di(carboxymethyl)-aminomethyl]-o-kresolphthalein) verwendet[3], welches, um den Umschlagspunkt schärfer erkennen zu können, mit „Diaminogrün B" und Methylrot vermischt wird. Die

Titration wird in ammoniakalischer Pufferlösung (p_H 11) durchgeführt: 10 ml der etwa 0,01 n Erdalkalilösung werden mit 10 ml 0,5%iger Lösung von Unithiol, 10 ml 25%igem Ammoniak und 1 Spatelspitze Indicatorgemisch versetzt (0,1 g Kresolphthalexon, 0,05 g Diaminogrün B, 0,005 g Methylrot und 1,5 g Kochsalz). Dann verdünnt man auf etwa 100 ml mit Wasser und titriert mit 0,01 n ÄDTA-Lösung bis zum Umschlag von Violett nach Grün.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 1353—1354 (1960) [Russisch]. Kyrov-Textil-Inst. Leningrad (UdSSR). — [2] Volf, L. A.: Zavodskaja Laborat. **25**, 12, 1438 (1959); **26**, 271 (1960); vgl. diese Z. **179**, 362 (1961). — [3] Anderegg, G., H. Flaschka, R. Sallmann u. G. Schwarzenbach: Helv. chim. Acta **37**, 113 (1954); vgl. diese Z. **143**, 297 (1954). H. Wunderlich

Barium läßt sich nach S. M. Khopkar und A. K. De[1] von Cs^+, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ag^+, Ce^{4+}, Zr^{4+}, UO_2^{2+}, Th^{4+}, Bi^{3+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Hg^{2+} und Fe^{3+} abtrennen, wenn man den Kationenaustauscher Dowex 50 W-X 8 (H^+-Form) verwendet. Aus einer Säule von 20 cm Länge und 1,4 cm ⌀ wird mit 200—300 ml 3 m Salpetersäure, 3—4 m Salzsäure, 2—3 m Natriumnitrat- oder 4 m Ammoniumchloridlösung das Barium eluiert. Durch Komplexbildung der anderen Stoffe mit Citronensäure, Weinsäure, ÄDTA u. ä. gelingt die Trennung von 30 mg Ba von den angegebenen Spaltprodukten. Die Trennung dauert 3—4 Std. Die Genauigkeit beträgt $\pm 3\%$.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 441—445 (1960). Jadavpur Univ., Calcutta (Indien). Klaus Brodersen

Über eine photometrische Mikrobestimmung von Zink mit Dithizon nach vorangehender papierchromatographischer Abtrennung von störenden Begleitelementen berichten F. Burriel-Martí und R. G. Andreu[1]. Die Verff. weisen darauf hin, daß der Störeinfluß einzelner Elemente namentlich des Kupfers mit den üblichen Maskierungsreagentien nicht vollständig ausgeschaltet werden kann. Sie schlagen deswegen eine papierchromatographische Abtrennung des Zinks von Kupfer, Blei, Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel, Chrom und Titan vor. Als Laufmittel dient Butanol, das mit 2 n Salzsäure gesättigt ist. In diesem System ist der *R_f-Wert für Zink 0,75*, die R_f-Werte der oben angeführten Elemente sind nicht größer als 0,25. Nach Zerschneiden des Chromatogramms wird das Zink mit 2 n Salzsäure eluiert und dann in bekannter Weise mit Dithizon in CCl_4 (0,01%ig) photometrisch bestimmt. Chromatographiert wird nach der absteigenden Methode mit besonders gereinigtem Whatman-Papier Nr. 1. Die Fehler betragen bei 1 µg Zink etwa 20%, bei 25 µg 2%.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 912—916. Dép. Chim. Anal., C.S.I.C. Madrid (Spanien). H. Specker

Die Extraktion und anschließende amperometrische Titration von Zink und Cadmium nebeneinander mit Natriumdiäthyldithiocarbaminat (I) beschreiben J. I. Usatenko und F. M. Tuljupa[1]. Cadmium wird in stark ammoniakalischer Lösung als Carbaminat gefällt und extrahiert. Zink wird dabei nicht erfaßt und kann anschließend bei p_H 4—7 amperometrisch titriert werden. Für *Aluminiumlegierungen* ergibt sich folgendes Verfahren: 0,5 g werden in 15 ml Salzsäure (1:1) unter Erwärmen gelöst und anschließend filtriert. Das Filtrat wird mit etwa 1 g Natrium- oder Kaliumcitrat versetzt und mit Ammoniak und Salzsäure gegen Methylorange schwach sauer gestellt. Dann wird die Lösung mit Wasser auf 250 ml aufgefüllt. 50 ml dieser Auffüllung werden bis zum Umschlag des Indicators nach

Gelb mit Natriumacetat versetzt. Dann fügt man 4—5 ml einer 1%igen Lösung von I und 15 ml Äthylacetat hinzu und schüttelt ½ min. Nach Abtrennen der organischen Phase wird nach Zusatz von weiteren 1—2 ml der Carbaminatlösung mit 10 ml Äthylacetat noch einmal extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden 3—4mal mit 10 ml Wasser gewaschen und dann mit 10 ml 1,5 n Salzsäure geschüttelt. Dabei werden Zink und Cadmium in die wäßrige Phase übergeführt, während die anderen Metalle in der Äthylacetatschicht verbleiben. Letztere wird 3—4mal mit 10 ml Wasser gewaschen, die Waschwässer werden zu der salzsauren wäßrigen Lösung gegeben. Diese wird mit soviel Ammoniak versetzt, daß die Lösung mindestens 10%ig an Ammoniak ist. Dann gibt man 1 ml der Carbaminatlösung hinzu und extrahiert das Cadmium mit 2mal 10 ml Äthylacetat. Die organischen Extrakte werden vereinigt und das Cadmium durch Extraktion mit 10 ml 1,5 n Salzsäure reextrahiert. Der salzsaure Extrakt wird mit Ammoniak gegen Methylorange schwach sauer gestellt. Nach Zugabe von Natriumacetat bis zum Umschlag des Indicators läßt sich der Gehalt an Cadmium durch amperometrische Titration mit einer 0,01 m Lösung von I bestimmen. Die nach Extraktion des Cadmiums verbleibende ammoniakalische zinkhaltige Lösung wird mit Salzsäure neutralisiert und mit Wasser zu 250 ml aufgefüllt. Man nimmt einen aliquoten Teil ab, versetzt mit Natriumacetat und bestimmt dann den Gehalt an Zink durch amperometrische Titration mit einer 0,01 m Lösung von I. Ähnlich verfährt man bei der Untersuchung von *Kupfer-Zinkblenden*.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 783—786 (1960) [Russisch]. Chem.-Technol. Inst., Dnjepropetrovsk (UdSSR). H. Wunderlich

Zur maßanalytischen Bestimmung von Quecksilber(I)-Ionen titrieren H. Basińska und A. Bukowska[1] die schwach salpetersaure Lösung mit einer *Li-, Na- oder K-Hexacyanoferrat(II)-maßlösung* in Gegenwart von *Bromphenolblau als Adsorptionsindicator*. Das Quecksilber fällt als kolloider Niederschlag $[Hg_4Fe(CN)_6]$ aus, der in Gegenwart des Indicators violettrot gefärbt ist. Im Äquivalenzpunkt schlägt diese Färbung nach Graugrün um. Nach 1 min wird sie grün, die Flüssigkeit färbt sich über dem Niederschlag gelb. Die Intensität der Niederschlagsfärbung hängt von der zugefügten Menge Bromphenolblau ab. Der Farbumschlag ist am deutlichsten sichtbar, wenn man auf je 5 ml einer etwa 0,0125 m Quecksilber(I)-nitratlösung 1 Tr. einer 0,1%igen Indicatorlösung zusetzt. Die besten Ergebnisse liefert das Verfahren in verdünnten, etwa 0,01—0,02 molaren Quecksilber(I)-nitratlösungen, die je 10 ml nicht mehr als 15 ml 0,1 n Salpetersäure enthalten sollen. Es stören alle Kationen, die schwerlösliche Hexacyanoferrate(II) bilden (Zn, Pb, Cu usw.). Die Titration führt man in einem weithalsigen Erlenmeyer-Kolben (100 ml) aus. Die 0,05—0,1 m Hexacyanoferrat(II)-lösung fügt man aus einer Mikrobürette mit 0,02 ml-Einteilung unter starkem Schütteln zu, um den gelartigen Niederschlag in feiner Verteilung zu halten. Die Ergebnisse weisen Fehler von 0,1—0,5% auf. Die Analysendauer beträgt 15 min.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 355—360 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. anorg. Chem., Univ. Toruń (Polen). H. Freytag

Über die Bestimmung von Quecksilber(I) durch Titration mit Kaliumhexacyanoferrat(III)-lösung gegen sym.-Diphenylcarbazon als Indicator berichten H. Basińska und A. Bukowska[1] im Zusammenhang mit früheren Arbeiten. Der mit Hg^+-Ionen entstehende gallertartige Niederschlag der Zusammensetzung $(Hg_2)_3[Fe(CN)_6]_2$ ändert während der Titration seine ursprünglich gelbbraune Färbung unscharf zu Olivengrün, dagegen ruft das als Indicator zugefügte sym.-Diphenylcarbazon eine intensive violettblaue Färbung der Flüssigkeitsschicht über

dem Niederschlag (Bildung eines inneren Komplexes zwischen der organischen Verbindung und den Hg^+-Ionen) hervor, die beim Erreichen des Äquivalenzpunktes verschwindet. Die Analysenergebnisse sind durchschnittlich um etwa 1% niedriger als die Ergebnisse gewichtsanalytischer Bestimmungen (als Hg_2Cl_2). Die Analysendauer beträgt etwa 15 min; es stören alle Metalle, die unlösliche Cyanoferrate geben. — *Ausführung.* Man titriert 5—25 ml der zu untersuchenden Quecksilber(I)-nitratlösung (Konzentration 0,0125—0,025 m) ohne zusätzliches Verdünnen mit 0,01—0,025 m Kaliumhexacyanoferrat(III)-lösung [32,93 g $K_3Fe(CN)_6$ in 1 Liter Wasser gelöst, Titer jodometrisch bestimmt] aus einer Mikrobürette. Nachdem annähernd 80% der vorhandenen Hg^+-Ionen gefällt worden sind, werden für je 5 ml der zu titrierenden Lösung 5 Tr. Indicatorlösung (0,3 g sym.-Diphenylcarbazon in 100 ml 96%igem Äthanol gelöst) zugefügt. Die dadurch bewirkte intensiv violettblaue Färbung der über dem Niederschlag befindlichen Flüssigkeit wird mit Fortsetzung der Titration allmählich geschwächt, bis in unmittelbarer Umgebung des Äquivalenzpunktes nur noch die beim Schütteln der Lösung entstehenden Luftblasen eine Färbung aufweisen. Der Äquivalenzpunkt ist erreicht, wenn auch diese Luftblasen, wie schon vorher die übrige Flüssigkeit, völlig farblos geworden sind.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 707—710 (1960) [Polnisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Lehrk. f. anorg. Chem., Univ. Toruń (Polen). M. Hřivnáč

Zur colorimetrischen Bestimmung von Aluminium empfiehlt Y. Arikawa[1] die rosa gefärbte Verbindung, die mit einer wäßrigen Lösung von *α-Methylformaurin-3,3'-dicarboxylsäure* entsteht und deren Absorptionsmaximum bei 510 nm liegt. Zur vollen Ausbildung der Farbe wird p_H 3,8 eingestellt und die Lösung 5 min auf 50° C erwärmt. Ein Zusatz von Schutzkolloiden erübrigt sich. Fe^{III} stört, es muß vorher mit Hydroxylamin reduziert werden.

[1] Jap. Analyst **9**, 806—810 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Fac. Engng., Tohoku Univ. (Japan). G. Denk

Eine neue volumetrische Methode zur Analyse von Aluminatlösungen beschreiben A. A. Baškirceva und L. D. Prudnikova[1]. Mit Na_2H_2-ÄDTA werden in einer Probe gleichzeitig Aluminium, die Gesamtalkalität ($NaOH + Na_2CO_3$) und die Carbonatalkalität bestimmt. — *Ausführung.* Einer Probelösung mit nicht mehr als 0,12 g Al_2O_3 werden im 250 ml-Kolben V_1 ml 0,1 m ÄDTA-Lösung (dem Aluminium äquivalente Menge + 1—3 ml Überschuß) zugefügt. Man verdünnt auf 60—80 ml und titriert mit 0,5 n Salzsäure gegen Phenolphthalein bis zur Farblosigkeit (Verbrauch V_2 ml 0,5 n Salzsäure). Nun wird ein Überschuß an Salzsäure zugesetzt und 5 min gekocht. Der unverbrauchte Säurerest wird mit 0,5 n Natronlauge bis zur Rosafärbung zurücktitriert. (Gesamtverbrauch an 0,5 n Salzsäure vor und nach dem Kochen = V_3 ml.) Zur Aluminiumbestimmung versetzt man die abgekühlte Lösung mit 5 ml Pufferlösung $p_H \sim 5{,}5$ (540 g $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ + 500 ml 1 n CH_3COOH im Liter), 1 ml 10%iger Natriumsulfosalicylatlösung und titriert schnell das überschüssige ÄDTA mit 0,02 m $FeCl_3$-Lösung bis zur gelblichen Färbung, die 1—2 min bestehen bleibt (Verbrauch V_4 ml 0,02 m $FeCl_3$-Lösung). Die gesuchten Konzentrationen ermittelt man wie folgt: $Al_2O_3 = (V_1 - V_4 \cdot C) \cdot T_{Al_2O_3} \cdot \frac{1000}{a}$ g/l; $Na_2O_{gesamt} = (V_3 - V_4 \cdot CM) \frac{31}{a}$ g/l; $Na_2O_{carbonat} = (V_3 - V_2)\, 2\, \frac{31}{a}$ g/l. Darin bedeuten C die 1 ml 0,02 m $FeCl_3$-Lösung entsprechende Zahl ml 0,1 n ÄDTA-Lösung; V_4C = Volumen des Überschusses

an 0,1 m ÄDTA-Lösung; $T_{Al_2O_3}$ = Titer der ÄDTA-Lösung auf Al_2O_3; M = genaue Molarität von ÄDTA-Lösung; a = Volumen der Ausgangsprobe.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, H. 10, 1107—1109 (1960) [Russisch]. Polytechn. Inst. „S. M. Kirov", Ural. O. Gautsch

Die chelatometrische Bestimmung von Aluminium, Nickel und Mangan ohne vorausgehende Trennung gelingt D. H. Wilkins[1]. Als selektives Reagens für Aluminium und Nickel dient *Hydroxyäthyläthylendiamintriessigsäure* (HEDTA). Das Mangan wird anschließend in derselben Lösung direkt mit ÄDTA titriert, wobei die HEDTA das Al und Ni maskiert. Die Endpunktsbestimmung erfolgt mit den *Fluorescenzindicatoren Methylcalcein* oder *Methylcalceinblau*. — *Ausführung.* Die Lösung wird mit einem Überschuß an HEDTA (für die Summe Al + Ni) versetzt. Nach Einstellen des p_H-Werts 5,0 werden 10 ml 1 m Natriumacetat-1 m-Essigsäure-Puffer zugegeben und die Lösung zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen (ist unbedingt erforderlich) titriert man mit einer Standardkupferlösung gegen 3 Tr. 0,1%ige wäßrige Indicatorlösung bis zur Löschung der Fluorescenz zurück. Zur Bestimmung des Aluminiums wird nun 0,5 g Ammoniumfluorid zugesetzt, die Lösung wieder zum Sieden erhitzt und die nun freigesetzte HEDTA ebenfalls mit Kupfermaßlösung zurückgenommen. Nach der Zugabe von 1 g Kaliumtartrat bringt man den p_H-Wert mit Natronlauge auf 9,5 und bestimmt das Mangan direkt mit Standard-ÄDTA-Lösung. Im Endpunkt tritt die Fluorescenz des freien Indicators wieder auf. Die mitgeteilten Ergebnisse an Mengen von jeweils 10 mg sind gut.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 309—311 (1960). General Electric Res. Lab., Schenectady, N.Y. (USA). E. Bankmann

Mit der amperometrischen Titration von Yttrium mit Kupferronlösung befaßt sich V. D. Vasilenko[1]. Als Anode dient eine rotierende Platinmikroelektrode, als Kathode entweder eine zweite Platinmikroelektrode (dann wird eine äußere Spannung von 1,2 V angelegt) oder die gesätt. Kalomelelektrode (angelegte Spannung in diesem Fall 1,0 V). Die Tatsache, daß Yttrium mit Kupferron einen Niederschlag bildet, wird — unter Verwendung zweier Platinmikroelektroden (Anode rotiert, Kathode frei) — zur Titration ausgenutzt. Als Grundelektrolyt dienen Schwefel- oder Salzsäure und Ammoniumacetatpuffer. Titriert wird in einem Volumen von 10 oder 25 ml bei p_H 3,5—6,2 (Essigsäure-Ammoniumacetatpuffer). Um die Löslichkeit der kolloiden Niederschläge zu vermindern, kann man als Koagulatoren Chloride, Nitrate oder Sulfate von Natrium, Kalium, Ammonium oder Lithium zusetzen (0,015 Mole/25 ml). Am wirksamsten erweist sich Natriumchlorid (0,03 Mole NaCl/25 ml). Beim Titrieren von Yttrium mit Kupferronlösung enthält der Niederschlag 4,0 ± 0,10 Mole Kupferron auf 1 Mol Yttrium, bei der umgekehrten Titration ist das Verhältnis 4,25 ± 0,10 Kupferron zu 1 Yttrium. Ohne Koagulator entfallen 3,5 Mol Kupferron auf 1 Mol Yttrium. — Analysenresultate sind reproduzierbar, wenn mehr als 40 µg Y anwesend sind. Der relative Fehler ist nicht größer als 1,5%.

[1] Ukrain. chim. Ž. **26**, 767—770 (1960) [Russisch]. Univ. Dnjepropetrovsk (UdSSR). O. Gautsch

Zur Erleichterung der Spurenanalyse von Seltenen Erdmetallen mit dem Zeiss-Spektrographen Q 24 stellte S. Kerekes[1] einen Spektralatlas zusammen. Auf Grund ihrer Elektronenkonfiguration und der dieser entsprechenden Struktur der Spektren bilden die 14 Lanthanide und die ihnen ähnlichen Elemente Scandium

und Yttrium drei Gruppen. Die Spektren einer Gruppe (Sc, Y, La und Lu) enthalten verhältnismäßig wenig, darunter besonders intensive Linien. Die zweite Gruppe (Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho und Er) bilden viele Hundert schwache oder mittelstarke Linien, die über das ganze Spektralgebiet verteilt sind. Die dritte Gruppe (Eu, Tm und Yb) nimmt eine Mittelstellung ein. Aus den mit spektralreinen Oxiden der Elemente bereiteten Aufnahmen wurden im Gebiet von 5600 bis 2600 Å die kennzeichnenden Analysenlinien ausgewählt. Die Tabellen enthalten die Wellenlängen dieser Analysenlinien, ihre örtlichen Stellen in bezug auf das Eisenspektrum, die eventuellen Störungslinien, die relativen Intensitäten, die Vakuumwellenzahlen und die Termsymbolik der entsprechenden Elektronenübergänge.

[1] Magyar Kémiai Folyóirat **66**, 510—513 (1960) [Ungarisch]. (Mit dtsch. Zus.-fass.) Forsch.-Inst. Nachrichtentechn. Ind., Budapest (Ungarn). J. Plank

Eine flammenphotometrische Methode zur Lanthanbestimmung beschreiben E. Sudô, H. Gotô und S. Ikeda[1], wobei sie die Emissionsbanden bei 560,5 bzw. 442,2 nm mit einem Beckman DU-Spektralphotometer ausmessen. Die Einflüsse der Gasdrücke und verschiedener Säuren werden untersucht, und die Verff. finden, daß 0,14 at H_2-Druck bei 0,98—1,26 at O_2-Druck die optimale Emission der beiden Banden ergibt. Bei Gegenwart von Perchlorsäure (0,005—0,15 n) liegt die Emission der Lanthanbanden etwa dreimal so hoch wie wenn Schwefelsäure (0,003—6 n) zugegen ist. Die Emission in Gegenwart von Salzsäure (0,7—2 n) steigt um den Faktor 1,5 gegenüber Schwefelsäure. Die Verff. geben Eichgeraden für den Bereich von 10—100 μg La/ml für die verschiedenen Säuren an. Weiter wurde der Störeinfluß von Calcium, Kalium, Natrium, Barium, Magnesium, Eisen und Cer untersucht. Cer bringt bei 25 μg La/ml auch dann noch keine Störungen, wenn 75 μg Ce/ml enthalten sind. Da die Verff. in der Hauptsache Lanthanbestimmungen in *Eisen-* und *Stahlproben* durchführen wollten, und da Eisen und Calcium bei Gehalten von > 5 μg/ml schon stören, skizzieren sie eine bereits von H. Gotô, S. Takeyama und E. Sudô[2] angegebene Trennmethode, die sie der flammenphotometrischen Lanthanbestimmung vorangehen lassen.

[1] Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ., Ser. A, **12**, 401—406 (1960). Res. Inst. for Iron, Steel and Other Metals (Japan). — [2] J. Japan Inst. Metals **23**, 267 (1950). F. Rosendahl

Cer und die Seltenen Erden lassen sich nach S. S. McCown und R. P. Larsen[1] durch Extraktionsmethoden *von Uran und anderen Spaltprodukten abtrennen. Cer(IV)* wird aus 10 m salpetersaurer und 1 m Kaliumbromatlösung in eine 0,75 m Di-(2-äthylhexyl)-orthophosphorsäurelösung (DÄHP) in n-Hexan extrahiert und kann mit 10 m salpetersaurer, 3%iger H_2O_2-Lösung wieder aus der organischen Phase entfernt werden. Alle *Seltenen Erden* werden aus 0,01 m salzsaurer Lösung in eine 1,5 m DÄHP-Lösung in Toluol extrahiert. Mit 8 m Salzsäure lassen sich alle Seltenen Erden wieder aus der organischen Phase extrahieren.

[1] Talanta (London) **6**, 146 (1960). Argonne Nat. Lab., Lemont, Ill. (USA). Klaus Brodersen

Erbium. *Die spektrophotometrische Titration von Erbium mit ÄDTA-Lösung* in Gegenwart von Pyridyl-(2-azo-4)-resorcin (PAR) als Indicator läßt sich nach I. P. Efimov und V. M. Ivanov[1] sehr scharf durchführen, wenn man in schwach alkalischer Lösung titriert und die Änderung der Farbintensität bei 504 nm verfolgt. Der Äquivalenzpunkt ergibt sich graphisch als Schnittpunkt zweier Geraden. 10^{-4} bis 10^{-3} g Er können noch mit einem Fehler von 3—4% erfaßt werden (Empfindlichkeit 0,2 μg Er/ml). Andere Seltene Erden werden mittitriert. — *Ausführung.*

Zu 10 ml Acetat-Ammoniak-Pufferlösung (p_H 8,5) in einer 25 ml-Glasküvette gibt man 0,3 ml einer 0,002 m wäßrigen Lösung von PAR und die zu untersuchende Lösung und verdünnt auf 20 ml. Man titriert unter Umrühren aus einer 2 ml-Mikrobürette mit einer 0,005 m Lösung von Na_2 ÄDTA.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 750—751 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Staatl. Lomonossow-Univ., Moskau (UdSSR). K.-H. Drewitz

Die schnelle Bestimmung kleiner Erbiummengen ist nach M. Okada[1] durch Kurzzeitaktivierung im Kernreaktor und anschließende Messung mit einem Vielkanal-γ-Spektrometer möglich. Nach 3 sec langer Bestrahlung bei einem Fluß von $4 \cdot 10^{10}$ n $\cdot$ cm$^{-2} \cdot$ sec^{-1} wird 5 sec lang „abgekühlt" und dann das bei der Bestrahlung gebildete ^{167m}Er (Halbwertszeit 2,5 sec, γ-Photopeak bei 0,208 MeV) mit einem 256 Kanal-Impulshöhenanalysator mit NaJ-Kristall 3 sec lang gemessen. Die Messung wird nach nochmaligem 2 sec langem Abkühlen wiederholt. Bei einer Probenmenge von etwa 1 g beträgt die Nachweisgrenze etwa 4 ppm Er.

[1] Nature (London) **188**, 52 (1960). Government Chem. Ind. Res. Inst., Tokio (Japan). K. H. Neeb

Thorium. J. H. Stewart jr.[1] zieht zur Bestimmung von Thorium die *monochromatische Röntgenstrahlabsorption* heran, die gegenüber Matrixeffekten wesentlich unempfindlicher ist als die üblicherweise angewandten Verfahren der Röntgenstrahlemission. Die zwischen 100 und 15000 μg Th/ml enthaltende Lösung wird in eine Absorptionszelle aus Lucite eingefüllt, diese in den Strahlengang eines für Absorptionsmessungen modifizierten General Electric XRD-3-Spektrometers[2] gebracht und die Intensität an der Th-L_{III}-Absorptionskante mit einem NaJ(Tl)-Kristall gemessen. Pb und U in Konzentrationen bis zu 5000 μg/ml stören die Bestimmung nicht; von Bi und Sr dagegen muß das Th vor der Messung durch Extraktion mit Tributylphosphat abgetrennt werden. Im Bereich um 2000 μg Th/ml beträgt der Fehler für eine einzelne Bestimmung $\pm 2{,}8\%$.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 1090—1092 (1960). Y-12 Plant, Union Carbide Nuclear Co., Oak Ridge, Tenn. (USA). — [2] Barringer, R. E.: USAEC-Report TID 7516, Part. 1, 161—185 (1956). K. H. Neeb

Nach V. V. Subbanna und A. K. Bhattacharya[1] kann Thorium gravimetrisch mit *o-Kresotinsäure* (I) oder *4-Aminosalicylsäure* (II) bestimmt werden. Man versetzt die auf 80° C erwärmte Probelösung (bei Verwendung von I bis zu 30 mg, von II bis zu 50 mg Thorium) mit 1%iger Reagenslösung bei p_H 1,5—5,5 für I bzw. 1,5—3,5 für II. Der mit I erhaltene Niederschlag läßt sich besser als der mit II erhaltene filtrieren. Zirkonium wird mitgefällt. Bei Anwesenheit von Eisen(III), Kobalt, Nickel, Cer(IV), Kupfer(II) und Uranylionen ist Umfällung nötig. Al^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{2+}, Ba^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Zn^{2+} und Mg^{2+} stören nicht.

[1] J. sci. ind. Res., B **19**, 409 (1960). Univ. Saugar (Indien).
Klaus Brodersen

Die photometrische Bestimmung von Thorium neben Niob mit Arsenazo III[1] beschreiben V. M. Vladimirova und N. K. Davidovič[2]. Die Bestimmung wird in salzsaurer Lösung unter Zusatz von Ammoniumoxalat durchgeführt. — *Arbeitsvorschrift für die Thoriumbestimmung in Gemischen von Niobpentachlorid und -oxychlorid.* 0,1 g der Probe wird unter Erwärmen in 4%iger Ammoniumoxalatlösung gelöst und mit der Oxalatlösung zu 50 oder 100 ml aufgefüllt. Von dieser Auffüllung werden 1—5 ml mit 19—15 ml der Ammoniumoxalatlösung, 12,5 ml konz. Salz-

säure und 2 ml einer 0,1%igen Lösung von Arsenazo III in Wasser versetzt und mit Wasser auf 50 ml aufgefüllt. Die Extinktion der Lösung wird unter Verwendung eines Rotfilters bestimmt und hieraus an Hand einer Eichkurve der Gehalt an Thorium ermittelt. — Die Analyse von Oxid- oder Pyrochloridgemischen verläuft ähnlich; die ersten werden durch eine Pyrosulfatschmelze aufgeschlossen, die letzten durch Abrauchen mit Flußsäure/Schwefelsäure. Die mitgeteilten Analysenwerte (0,006—1,6% Th) zeigen gute Übereinstimmung mit den nach anderen Methoden ermittelten Gehalten.

[1] Savvin, S. B.: Dokl. Akad. Nauk SSSR **127**, 1231 (1959). — Lukjanov, V. F., S. B. Savvin u. I. V. Nikolskaja: Zavodskaja Laborat. **25**, 1155 (1959); vgl. diese Z. **174**, 439 (1960); **176**, 209 (1960). — [2] Zavodskaja Laborat. **26**, 1210 bis 1212 [Russisch]. Allunions Forsch.-Inst. f. d. Ind. d. seltenen Metalle.

H. Wunderlich

Uran. T. S. Urbański[1] empfiehlt die *potentiometrische Bestimmung kleiner Mengen Uran mit Natriumvanadat* als Agens. Im System der Elektroden Pt-W ist der Äquivalenzpunkt schon bei Raumtemperatur durch einen deutlichen Potentialsprung (etwa 200 mV) gekennzeichnet; die Potentialeinstellung verläuft in der Nähe des Äquivalenzpunktes langsam, sie wird aber durch Zugabe von Orthophosphorsäure beschleunigt (Meßintervall etwa 30 sec). Erhöhung der Gesamtacidität der Lösung wirkt sich günstig auf die Schärfe des Potentialsprunges aus. Das im allgemeinen als U^{VI} vorhandene Uran wird vor der Bestimmung im Cadmiumreduktor zu U^{IV} reduziert. Dabei wirken Nitrate, Phosphate, Eisen und andere reduzierbare Metalle störend. Mit Hilfe der beschriebenen Methode können Urangemengen von 1 mg/100 ml mit einem 1,5%igen und von > 10 mg/100 ml mit einem 0,5%igen relativen Fehler in etwa 1 Std ermittelt werden. Gegenüber der visuellen Titrierungsmethode[2] hat die beschriebene Arbeitsweise die Vorteile, daß man keine Blindprobe benötigt, mit niedrigerer Acidität auskommt und bei Raumtemperatur und ohne Luftausschluß arbeiten kann. — *Ausführung.* Man läßt die saure, annähernd 1—15 mg U^{VI} enthaltende Probe dreimal nacheinander durch eine mit elektrolytischem Cadmium gefüllte Säule (160×8 mm) fließen und wäscht zuerst mit 20 ml 2 n Schwefelsäure, dann mit Wasser in kleinen Portionen nach. Zur Oxydation der gegebenenfalls entstandenen U^{III}-Spuren bläst man etwa 5 min lang Luft durch die Lösung. Nach Zusatz von 1 ml 85%iger Phosphorsäure titriert man unter Verwendung von Pt-W-Elektroden mit 0,015 n $NaVO_3$-Lösung (bei Urangehalten von 1—5 mg/100 ml mit 0,0075 n $NaVO_3$-Lösung) und ermittelt den Äquivalenzpunkt graphisch in bekannter Art.

[1] Chem. analit. (Warszawa) **5**, 687—689 (1960) [Polnisch]. Inst. f. Kernforsch., Akad. Wiss. Warszawa (Polen). — [2] Rao, G. Gopala, u. T. P. Sastri: diese Z. **167**, 1 (1959).

M. Hřivnáč

V. I. Kuznecov und T. N. Kukiševa[1] beschreiben *eine Schnellmethode zur photometrischen Bestimmung von Uran mit Arsenazo.* Uran wird mit Äthylacetat, Cyclohexanon oder Methyläthylketon aus salpetersauren Lösungen extrahiert, welche an Calcium- oder Magnesiumnitrat gesättigt sind. Die Verteilungskoeffizienten sind in diesem Falle: 170, 230 und 700. Für Eisen(III), Kupfer, Aluminium und Vanadium(IV) liegen die Verteilungskoeffizienten im Bereich 0,03—0,14. Wird der Extraktionslösung noch ÄDTA zugesetzt, so stören die folgenden Metalle nicht, wenn sie in der angegebenen Menge (bezogen auf Uran als Einheit) vorliegen: Kupfer 400, Aluminium 500, Vanadium(IV) 70, Titan 80, Eisen 600, Wismut 500, Thorium 200 (wenn mit 0,1—0,2 n HNO_3 gearbeitet wird), Beryllium 200 (lösen in HNO_3/HF und Abdampfen bis zur Trockne). Sulfate, Chloride, Phosphate und Fluoride stören nicht, wenn ihre Konzentration weniger als 5, 15, 3 bzw. 0,3 g/l

beträgt. — *Ausführung.* Die 0,5—5 mg Uran enthaltende Probe wird gelöst und anschließend zur Trockne eingeengt. Der trockene Rückstand wird mit 2 ml Salpetersäure und 20 ml gesätt. Calciumnitratlösung 2—3 min erwärmt und — ohne zu filtrieren — in einen 50 ml-Meßkolben übergeführt. Man füllt mit der gesätt. Calciumlösung auf und gibt von dieser (gegebenenfalls dann filtrierten) Auffüllung 5 oder 10 ml in ein mit Schliffstopfen versehenes graduiertes Reagensglas. Nach Zugabe von 5 ml ÄDTA-Lösung (siehe unten) extrahiert man mit 5—10 ml Methyläthylketon. Man liest an der Graduierung das gesamte Extraktionsvolumen ab und gibt einen aliquoten Teil (1—2 ml) davon in einen 50 ml-Meßkolben, in welchem sich bereits 25 ml Wasser, 2,0 ml 0,1%ige Lösung von Arsenazo in Wasser und 2,0 ml einer 25%igen Urotropinlösung befinden. Man füllt mit Wasser zur Marke auf und bestimmt die Extinktion der blaugefärbten Lösung unter Verwendung eines Rotfilters gegen eine Blindlösung. Dann gibt man in die Küvette 6 Tr. ($\approx$ 0,2 ml) Perhydrol und rührt mit einem Glasstäbchen um; hierbei wird der Uran-Arsenazo-Komplex zerstört, während die Arsenazo-Komplexe der gegebenenfalls mitextrahierten Metalle bestehen bleiben (Ausnahme: Vanadium). Nach 30—40 sec bestimmt man wieder die Extinktion der Lösung. (Bei Verwendung einer 30 mm-Küvette sollte die zweite Messung eine Extinktion $< 0{,}05$ ergeben, bei größeren Werten muß die Extraktion wiederholt werden.) Aus der Differenz der beiden Extinktionsmessungen läßt sich an Hand einer Eichkurve der Gehalt an Uran ermitteln. — *ÄDTA-Lösung.* 20 g ÄDTA-Dinatriumsalz werden in 180 ml gesätt. Calciumnitratlösung unter Erwärmen gelöst und nach Erkalten mit dem gleichen Volumen einer Lösung vermischt, welche durch Zusammengeben von 16 ml Salpetersäure und 184 ml gesätt. Calciumnitratlösung erhalten wird. — Die nach dieser Methode erhaltenen Analysenwerte (0,02—1,5% Uran) zeigen einen Fehler von 2—3% bei einer Analysendauer (ohne Lösevorgang) von 20—30 min.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 1344—1346 (1960) [Russisch]. H. Wunderlich

J. L. Saunderson[1] beschreibt *ein Verfahren zur direkt registrierenden Emissionsspektralanalyse der Uran-Isotope* ^{235}U, ^{236}U *und* ^{238}U mit den Spektrallinien 4244,12 Å, 4244,22 Å und 4244,37 Å. Die optische Apparatur besteht aus einem in der dritten Ordnung benutzten Baird-Atomic-3m-Konkavgitterspektrographen in Eagle-Montierung mit einem Interferenzfilter für 4244 Å vor dem Eingangsspalt zur Unterdrückung von Überlagerungen durch Linien anderer Wellenlängen aus höheren Ordnungen. Um die eng benachbarten Linien zu trennen, muß ein besonderer „beam-splitter" verwendet werden, ein Dreifachprisma, von dem die mittlere Linie ohne Ablenkung durchgelassen wird, während die beiden anderen durch Reflexion an Spiegelflächen und Brechung nach entgegengesetzten Richtungen abgelenkt werden. Außerdem ist noch mit Hilfe von zwei Quecksilberbezugslichtquellen eine automatische Strahlnachführung vorgesehen, durch die temperaturbedingte Schwankungen auskorrigiert werden. Der Spektrograph kann für photographische Aufnahmen und zur direkten Registrierung mit Photomultipliern benutzt werden. Weitere Einzelheiten der sinnreich durchkonstruierten Apparatur würden den Umfang dieses Referates erheblich überschreiten und müssen der Originalarbeit entnommen werden. Eine gewogene Menge des Analysenmaterials U_3O_8 wird mit der gleichen Menge Graphitpulver vermischt, und etwa 10 mg dieser Mischung werden aus der Bohrung einer Graphitträgerelektrode im selbstzündenden Graphit-Wechselstrombogen von 2400 V/5 Amp. verdampft und angeregt. Bei einem Gehalt an ^{235}U von etwa 3% wurde eine Standardabweichung der Analysenergebnisse von 1% ermittelt.

[1] Talanta (London) **6**, 63—70 (1960). Baird-Atomic Inc., Cambridge, Mass. (USA). J. van Calker

Die spektralphotometrische Bestimmung von Indium mit 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol (PAN) untersucht S. Shibata[1]. Indium bildet in saurem Medium (p_H 5,4—6,7) mit PAN eine rote Chelatverbindung (1:2), die mit Chloroform (auch mit Isoamylalkohol) extrahierbar ist und Absorptionsmaxima bei 560 und 530 nm aufweist. Das Beersche Gesetz ist im Bereich 0—50 μg In/10 ml bei 560 nm erfüllt. Die Molarextinktion beträgt 19600. Die Empfindlichkeit nach Sandell beträgt 0,0058 $\mu g/cm^2$. Die Färbung ist nach 5 min mehrere Stunden lang stabil. Die Indiumbestimmung wird durch Eisen, Zink, Kupfer und Gallium stark gestört, während Aluminium, Beryllium, Mangan, Blei, Titan und kleine Mengen Cadmium, Wismut und Zinn keinen Einfluß haben. Citrat und Tartrat stören die Farbentwicklung, Chlorid, Bromid, Jodid, Sulfat, Nitrat, Carbonat und Acetat sind unschädlich. Die Kupfer- und Zinkstörung läßt sich durch Hydroxidtrennung ausschalten und der Einfluß des Eisens kann durch seine gleichzeitige Bestimmung durch die Extinktionsmessung sowohl im Maximum bei 760 nm als auch bei 560 nm rechnerisch eliminiert werden. Die Gleichungen dazu sind angegeben. — *Ausführung.* Ein aliquoter Anteil der schwach sauren oder neutralen Lösung mit Indiumgehalten bis zu 50 μg wird auf 20 ml verdünnt, mit 1 ml 0,1%iger methanolischer Reagenslösung und 5 ml Essigsäure-Natriumacetatpuffer versetzt und 5 min stehen gelassen. Sodann wird 1—2 min mit genau 10 ml Chloroform geschüttelt. Der organische Extrakt wird zentrifugiert und die Extinktion bei 560 nm gegen einen Blindansatz gemessen. Der Indiumgehalt wird einer Eichkurve entnommen. Die Anwendung der Methode auf die Indiumbestimmung in Zinkrückständen wird beschrieben und die Ergebnisse (Indiumkonzentration z. B. 0,014%) mit denen nach anderen Methoden (polarographische und Neothoron-Methode) verglichen. Die Übereinstimmung ist sehr gut.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 434—438 (1960). Government Ind. Res. Inst., Nagoya (Japan). E. Bankmann

Bei Verwendung von Aluminiumelektroden zu Fluoridbestimmungen spielt nach Beobachtungen von W. M. MacNevin und R. M. Wilson[1] die Größe der Elektroden insofern eine Rolle, als zwischen verschieden großen Aluminiumdraht- oder Aluminiumblechelektroden in 0,2 n Essigsäure auch ohne Fluoridzusatz bei Kurzschließen geringe Stromflüsse (entsprechend geringe Potentialdifferenzen) beobachtet werden, die bei Zusatz von Fluorid steigen. Der Reinheitsgrad des Aluminiums spielt dabei keine Rolle, nur die Größe, denn gleichgroße Elektroden liefern keinen Stromfluß. Die kleinere Elektrode ist dabei stets Anode. Werden die Elektroden stark anoxydiert (2 Std bei 275° C in Luft), so verlieren sie sämtliche Anzeigeempfindlichkeit, ebenso bei Reduktion in Wasserstoff. Eine gewisse und bei gewöhnlicher Anoxydation an Luft offenbar optimale Oxydationsschicht wird daher zur Eignung als Indicatorelektrode für erforderlich gehalten. Hierfür spricht auch die Abhängigkeit des feststellbaren Stromflusses vom p_H-Wert und von einer Beschallung mit Ultraschall (30—35 KHz). Die Untersuchungen sind durch Mikroskopierversuche ergänzt. Auch auf Zeitabhängigkeiten des Stromflusses ist eingegangen.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 390—395 (1960). McPherson Chem.-Lab., The Ohio State Univ., Columbus, Ohio (USA). K. Cruse

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Bei Mikrobestimmungen des Feuchtigkeitsgehaltes organischer Verbindungen treten bereits dadurch Fehler auf, daß während des Abnehmens der Trockenpistole vom Wägegefäß Feuchtigkeit aufgenommen wird. Diese Fehlerquelle beseitigt A. C. THOMAS[1] durch Arbeiten in einer Trocken-Box mit einer dafür speziell entwickelten Apparatur. Diese besteht aus einem elektrisch beheizten Rohr, das an eine Trockenpistole oder eine Stickstoff-Zuführung angeschlossen werden kann und in der Heizzone das Wägegefäß aufnimmt. Letzteres ist an beiden Enden durch kleine Schliffstopfen verschließbar. Die Probe wird auf einem Platin-Schiffchen eingebracht. Man führt sämtliche Wägungen mit einem zweiten Wägegefäß als Gegengewicht durch. In der Trocken-Box werden das Platin-Schiffchen und beide geöffneten Wägegefäße 10 min mit trockener Luft belüftet. Danach bringt man das Schiffchen in das schwerere der beiden Wägegefäße und läßt diese verschlossen 15 min auf der Mikrowaage stehen. Nach dem Wägen werden alle Gefäße wieder 10 min in der Trocken-Box belüftet. Dann bringt man die Probe auf das Platin-Schiffchen und wiederholt den beschriebenen Vorgang. Die Differenz beider Wägungen ergibt die Einwaage. Nach erneutem 10minütigem Belüften in der Trocken-Box wird das Wägegefäß mit dem Schiffchen in die in der Box befindliche Apparatur eingesetzt, diese verschlossen und außerhalb der Box $1^1/_2$ Std beheizt. Danach belüftet man wieder 10 min in der Trocken-Box und läßt darin 1 Std lang abkühlen. Nach Öffnen der Apparatur läßt man Luft durch Filterpapier einströmen, nimmt die verschlossenen Wägegefäße aus der Trocken-Box, läßt sie 15 min auf der Waage stehen und wägt aus.

[1] Analyst **85**, 771—772 (1960). War Dep., Chem. Def. Exp. Estàbl., Porton Down, Salisbury, Wilts. (England). ANNEMARIE HOLLSTEIN

Eine maßanalytische Schnellmethode zur Bestimmung von Phosphor in organischen Substanzen durch Titration der Phosphorsäure mit Cer(III) gegen Eriochromschwarz T als Indicator beschreiben R. PÜSCHEL und H. WITTMANN[1]. Chlorid, Bromid, Jodid und Sulfat stören nicht, während Fluor, Arsen und Silicium nicht anwesend sein dürfen. Geringe Mengen störender Schwermetalle können mit Sulfid oder Kaliumcyanid maskiert werden, während größere Mengen und Erdalkaliionen an einem Kationenaustauscher entfernt werden können. Die Ergebnisse weisen maximale Abweichungen von $\pm 0{,}2\%$ P auf. — *Arbeitsweise.* Die Substanz mit 0,1—0,5 mg P wird auf aschefreies Papier gewogen und nach SCHÖNIGER in einem Kolben mit 10 ml reinstem Wasser verbrannt. Nach Umschütteln, 20 min Stehenlassen und Abspülen mit Wasser erhitzt man 10 min zum Sieden, fügt etwa 1 g festes Hexamethylentetramin und Indicatorpulver (1 Teil Eriochromschwarz auf 200 Teile Hexamethylentetramin) bis zur deutlichen Blaufärbung zu. Ist die Färbung nicht rein blau, so sind mehrwertige Metalle anwesend, oder es muß mit mehr Hexamethylentetramin besser abgepuffert werden. Man titriert die noch siedendheiße Lösung direkt im Verbrennungskolben mit 0,005 m Cer(III)-Maßlösung auf Rot. Die Maßlösung wird wie folgt hergestellt: In einem 1 Liter-Meßkolben löst man 2,75 g Diammoniumcer(IV)-nitrat p.a. in etwa 2 ml konz. Salpetersäure und etwas Wasser, gibt spatelweise Hydroxylaminhydrochlorid bis zur Entfärbung der Lösung und noch etwa 1—2 g zu und füllt mit Wasser bis zur Marke auf. Die Titerstellung erfolgt gegen ÄDTA unter Zusatz von 1 g Hexamethylentetramin und Indicatorpulver wie oben.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 670—674. Med.-Chem. Inst. und Pregl-Lab., Univ. Graz (Österreich). MARGOT ZIMMERMANN